

**Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Materiais
Filtrantes Através da Adsorção do
Corante Azul de Metileno**

Filipe Marllon Moreira

Orientadora: Dr.^a Juliana Marques Schöntag
Coorientador: Prof. Dr. Maurício Luiz

2015/1



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Moreira, Filipe Marllon
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE MATERIAIS
FILTRANTES ATRAVÉS DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO
/ Filipe Marllon Moreira ; orientadora, Juliana Marques
Schöntag ; coorientador, Maurício Luiz Sens. - Florianópolis,
SC, 2015.
89 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Adsorção em meio líquido. 3. Azul de metileno. 4. Meios filtrantes. 5. Tratamento de água. I. Schöntag, Juliana Marques. II. Sens, Maurício Luiz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

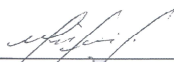
**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE MATERIAIS
FILTRANTES ATRAVÉS DA ADSORÇÃO DO
CORANTE AZUL DE METILENO**

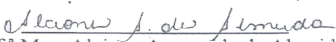
FILIFE MARLLON MOREIRA


Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte
dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação
em Engenharia Sanitária e Ambiental–TCC II:

Banca Examinadora:


Dr.^a Juliana Marques Schöntag (Orientadora)
Universidade Federal de Santa Catarina


Prof. Dr. Maurício Luiz Sens (Coorientador)
Universidade Federal de Santa Catarina


Prof.^a Msc. Alcione Aparecida de Almeida
Universidade Federal da Fronteira Sul


Dr.^a Renata Iza Mondardo
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 09 de julho de 2015

RESUMO

Os materiais areia, antracito e esferas de poliestireno (PS), usados como elementos filtrantes em filtros rápidos para tratamento de águas de abastecimento, foram caracterizados quanto à sua capacidade adsortiva por meio da remoção do corante azul de metileno (AZM). Foram realizados ensaios de caracterização e análise da capacidade adsortiva por meio da técnica de banho infinito. Os resultados dos testes permitiram a análise da capacidade máxima adsortiva além da cinética e termodinâmica do processo. Os ensaios foram realizados em solução iônica de KCl a 0,1M com ajuste do pH de acordo com a análise de carga superficial (pH_{zpc}) de cada material, resultando nos seguintes valores de pH_{zpc} : 8,5, 6,5 e 6,0 para antracito, esferas de PS e areia, respectivamente. Obtiveram-se imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio das imagens foi possível identificar a estruturação da superfície dos materiais. Além disso, foram realizados testes para a determinação da área superficial, da distribuição volumétrica e tamanho dos poros com os modelos BET e BJH. O antracito apresentou valores de área superficial na ordem de $1,29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de mesoporos de $2,34 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e obteve uma melhor remoção do corante, seguido da areia, que apresentou uma boa remoção do AZM, porém, quanto à área superficial, teve resultados de $0,55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume dos mesoporos de $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. As esferas de PS, que se mostraram ineficientes na remoção do AZM, apresentaram valores de área superficial na ordem de $1,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e de volume de mesoporos na ordem de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, sendo que esses valores estão expressos por uma relação mássica e, devido à baixa densidade das esferas de PS, é necessário um grande volume de material para que haja uma área superficial e volume de poros consideráveis.

Palavras-Chave: Adsorção em meio líquido, azul de metileno, meios filtrantes, tratamento de água.

ABSTRACT

The materials sand, anthracite and polystyrene granules (PS) used as filter elements on rapid filters for treating of drinking water, were characterized for its adsorption capacity by removal of methylene blue (MB). Characterization tests and analysis of adsorptive capacity by means of the finite bath process were carried out. Results of the adsorption tests allowed the kinetic analysis, the maximum capacity of adsorption and thermodynamic processes. The tests were performed in an ionic solution of KCl (0.1M) with pH adjusted according to surface charge analysis (pH_{zpc}) of each material, which had the values of 6.5, 8.5 and 6.0 for PS, anthracite and sand, respectively. It was made a visual examination with a SEM, which identified, by means of images, the structuring of the surface of the materials. With further analysis, tests were conducted to determine the surface area, the volume distribution and pore size with BET and BJH models. Anthracite presented surface area values in the range of $1.29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a mesopores volume of $2.34 \cdot 10^{-3} \text{ cc g}^{-1}$ and obtained a better removal of the dye, followed by sand which had a good removal of MB, although the results of surface area had $0.55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a pore volume of $1.15 \cdot 10^{-3} \text{ cc g}^{-1}$. PS granules, which proved the ineffective in the removal of MB, presented surface area values in the order of $1.27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cc g}^{-1}$, and these values are expressed by a relation by weight, and by the fact PS is light, it is necessary a large volume of material is necessary for there to be a surface area and pore volume considerable.

Keywords: Liquid adsorption, methylene blue, filter media, water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos de remoção na filtração	23
Figura 2 – Estrutura química do azul de metileno.....	25
Figura 3 – Fluxograma da análise de carga superficial	39
Figura 4 – Espectro de absorção do AZM com concentração de 3,0 mg L ⁻¹	40
Figura 5 – Dissolução do antracito em grãos em solução de KCl (0,1 M) devido à agitação (a); solução de KCl branco (b).....	43
Figura 6 – Dissolução da areia em solução de KCl (0,1M).....	43
Figura 7 – Fluxograma ensaio de adsorção, técnica do banho infinito .	45
Figura 8 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura para o antracito. (a) superfície do antracito de diâmetro médio 1,38 mm 100x; (b) tamanho médio do antracito fino 40x; (c) poros superficiais do antracito fino 1000x; (d) superfície rugosa do antracito fino 1000x.	49
Figura 9 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura para a areia. (a) comparativo entre diferentes grãos de areia 40x; (b) superfície de grão mais liso 300x; (c) detalhe de grão mais rugoso 100x; (d) superfície de grão mais rugoso 500x.	49
Figura 10 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura para as esferas de PS. (a) aumento de 100x; (b) superfície em aumento de 1500x; (c) detalhe da rugosidade 5000x; (d) detalhe em profundidade da superfície 5000x.....	50
Figura 11 – Distribuição dos poros através do método BJH de dessorção de nitrogênio líquido com a relação diâmetro dos poros pelo volume acumulado por massa do material	51
Figura 12 – Curva do pH _{zpc} em KCl 0,1 M após 24 h de contato a 20 °C e agitação constante de 250 rpm para as esferas de PS	54
Figura 13 – Curva do pH _{zpc} em KCl 0,1 M após 24 h de contato a 20 °C e agitação constante de 250 rpm para o antracito.....	54
Figura 14 – Curva do pH _{zpc} em KCl 0,1 M após 24 h de contato a 20 °C e agitação constante de 250 rpm para a areia	54
Figura 15 – Curvas analíticas para a solução de Azul de Metileno em meio iônico de KCl (0,1 M) sob três valores de pH diferentes: 7,5, 8,0 e 10,0.	55
Figura 16 – Eficiência de remoção do AZM com as esferas de PS pela concentração inicial em diferentes temperaturas	56
Figura 17 – Eficiência de remoção do AZM com o antracito pela concentração inicial em diferentes temperaturas.....	56

Figura 18 – Eficiência de remoção do AZM com a areia pela concentração inicial em diferentes temperaturas	57
Figura 19 – Cinéticas de adsorção das esferas de PS em contato com AZM em solução iônica de KCl (0,1 M)	58
Figura 20 – Cinéticas de adsorção do antracito em contato com AZM em solução iônica de KCl (0,1 M)	58
Figura 21 – Cinéticas de adsorção da areia em contato com AZM em solução iônica de KCl (0,1 M)	58
Figura 22 – Curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para as esferas de PS	59
Figura 23 – Curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a antracito	59
Figura 24 – Curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o areia	60
Figura 25 – Curvas cinéticas de pseudo-segunda-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para as esferas de PS	60
Figura 26 – Curvas cinéticas de pseudo-segunda-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o antracito	61
Figura 27 – Curvas cinéticas de pseudo-segunda-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a areia	61
Figura 28 – Curvas cinéticas de difusão intrapartícula com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para as esferas de PS	63
Figura 29 – Curvas cinéticas de difusão intrapartícula com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o antracito	64
Figura 30 – Curvas cinéticas de difusão intrapartícula com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a areia	64
Figura 31 – Isotermas de adsorção de Langmuir para três diferentes temperaturas para as esferas de PS	65
Figura 32 – Isotermas de adsorção de Langmuir para três diferentes temperaturas para o antracito	65
Figura 33 – Isotermas de adsorção de Langmuir para três diferentes temperaturas para a areia	66
Figura 34 – Isotermas de adsorção de Freundlich para três diferentes temperaturas para as esferas de PS	66
Figura 35 – Isotermas de adsorção de Freundlich para três diferentes temperaturas para o antracito	66
Figura 36 – Isotermas de adsorção de Freundlich para três diferentes temperaturas para a areia	67

Figura 37 – Gráfico de Arrhenius da relação $\ln (K_2)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com as esferas de PS. $C_0=4,0 \text{ mg L}^{-1}$	70
Figura 38 – Gráfico de Arrhenius da relação $\ln (K_c)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com o antracito. $C_0=5,0 \text{ mg L}^{-1}$...	70
Figura 39 – Gráfico de Arrhenius da relação $\ln (K_c)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com a areia. $C_0=8,0 \text{ mg L}^{-1}$	71
Figura 40 – Gráfico de Van't Hoff da relação $\ln (K_L)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com as esferas de PS	71
Figura 41 – Gráfico de Van't Hoff da relação $\ln (K_L)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com o antracito.....	72
Figura 42 – Gráfico de Van't Hoff da relação $\ln (K_L)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com a areia	72
Figura 43 – Laudo da análise de adsorção e dessorção de N_2 para o PS, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC	87
Figura 44 – Laudo da análise de adsorção e dessorção de N_2 para o antracito, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC	87
Figura 45 – Laudo da análise de adsorção e dessorção de N_2 para a areia, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC	88
Figura 46 – Análise de BJH para o PS, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC	88
Figura 47 – Análise de BJH para o antracito, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC	88
Figura 48 – Análise de BJH para a areia, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características granulométricas médias das esferas de PS, areia e antracito	47
Tabela 2 – Características físicas e químicas das esferas de PS, areia e antracito	48
Tabela 3 – Composição química da superfície da areia e do antracito por meio da energia dispersiva de raios-X	51
Tabela 4 – Caracterização volumétrica dos materiais adsorventes através das técnicas BET e BJH	52
Tabela 5 – Resultado de área superficial total para os materiais adsorventes pela técnica BET e BJH, total de mesoporos e microporos e o tamanho médio dos poros	52
Tabela 6 – Quadro-resumo das equações das retas para o AZM, com os valores dos coeficientes de regressão linear em função do pH	55
Tabela 7 – Quadro resumo com as equações das retas para o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem	60
Tabela 8 – Quadro resumo com as equações das retas para o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem	61
Tabela 9 – Quadro-resumo dos parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula, em três diferentes temperaturas: 15, 20 e 25°C, com concentração inicial do AZM de 4,0 mg L ⁻¹	62
Tabela 10 – Quadro resumo com as equações das retas para os modelos de isotermas de Langmuir e Freunlich	67
Tabela 11 – Quadro-resumo das isotermas de adsorção calculadas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich em três diferentes temperaturas: 15, 20 e 25 °C	68
Tabela 12 – Quadro-resumo dos parâmetros termodinâmicos calculados a partir da equação de Arrhenius e Van't Hoff	74
Tabela 13 – Quadro resumo da análise da carga superficial dos três materiais	83
Tabela 14 – Testes de adsorção do AZM com as esferas de PS, concentração residual mg L ⁻¹ em relação ao tempo de contato	84
Tabela 15 – Testes de adsorção do AZM com o antracito, concentração residual mg L ⁻¹ em relação ao tempo de contato	84
Tabela 16 – Testes de adsorção do AZM com a areia, concentração residual mg L ⁻¹ em relação ao tempo de contato	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	TRATAMENTO DE ÁGUA	21
2.2	PROCESSOS DE FILTRAÇÃO.....	21
2.3	MEIOS FILTRANTES UTILIZADOS	23
2.4	CONTAMINANTES ANTRÓPICOS.....	24
2.4.1	Azul de Metileno.....	25
2.5	ADSORÇÃO EM MEIOS LÍQUIDOS	26
2.5.1	Isotermas de Adsorção.....	27
2.5.2	Cinéticas de Adsorção.....	29
2.5.3	Parâmetros termodinâmicos da adsorção.....	31
3	METODOLOGIA	35
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FILTRANTES	35
3.1.1	Granulometria	35
3.1.2	Dureza	36
3.1.3	Resistência ácida e cáustica	36
3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersa de raios-X.....	36
3.1.5	Volume e distribuição de tamanho dos poros	37
3.1.6	Determinação da área superficial	37
3.1.7	Análise de carga zero (pH_{zpc}).....	39
3.2	ESPECTROFOTOMETRIA	40
3.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO – TÉCNICA DO BANHO INFINITO	41
3.3.1	Preparo dos adsorventes	42
3.3.2	Cinéticas de adsorção.....	44
3.3.3	Isotermas e termodinâmica de adsorção	44

4	RESULTADOS	47
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	47
4.1.1	Granulometria.....	47
4.1.2	Propriedades físico-químicas	47
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersa de raios-X.....	48
4.1.4	Volume e distribuição dos poros.....	51
4.1.5	Área superficial	52
4.1.6	Carga zero (pH_{zpc}).....	53
4.2	CURVA DE TRABALHO.....	55
4.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	56
4.3.1	Cinéticas de adsorção.....	57
4.3.2	Isotermas de adsorção	65
4.3.3	Termodinâmica de adsorção	70
5	CONCLUSÕES.....	75
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE	83
	ANEXOS	87

1 INTRODUÇÃO

O crescimento das cidades, muitas vezes desordenado, gerou problemas sociais e ambientais cada vez mais graves para a nossa sociedade, de modo que novos obstáculos apareceram diante às necessidades do coletivo. O homem moderno, que desenvolve e cria novas tecnologias em uma velocidade nunca antes vista na história, modifica o meio ambiente num ritmo acelerado igual. As preocupações atuais com os recursos hídricos e energéticos, que vêm sendo discutidos em diversos encontros e fóruns, decorrem de importantes desequilíbrios no ciclo urbano da água (PÁDUA, 2006)

Despejos oriundos de descargas de efluentes industriais, agrícolas e até mesmo domésticos, são responsáveis pela deterioração da água em seu estado natural. Os processos de tratamento de água por sistemas convencionais apresentam dificuldade na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, de modo que processos avançados de tratamento, como a adsorção, são alternativas para casos como esses (VON SPERLING, 2005).

A remoção dos poluentes em meios aquosos (adsorvato) ocorre através da fixação dos mesmos em um meio sólido (adsorvente) por meio de processos físicos ou químicos. As intensidades de adsorção variam de acordo com a natureza do material adsorvente e sua afinidade com o composto que virá a ser removido (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

A adsorção pode ocorrer em diversos sítios ativos dos materiais, podendo ser caracterizada como uma adsorção superficial, intraparticular. Essas interações podem ser facilmente reversíveis ou não, isso dependerá da origem da adsorção e a afinidade entre adsorvente e adsorvato. Cada contaminante apresenta uma característica diferente quanto ao seu tamanho e sua polaridade, além de outros fatores, que influenciarão diretamente na cinética de adsorção.

É sabido que a adsorção dependerá diretamente do tamanho das partículas a serem adsorvidas e a distribuição dos tamanhos dos poros do adsorvente, sendo que estas partículas tendem a se encaixar em sítios com tamanhos próximos aos seus. Por meio desta definição estima-se a quantidade de poros e seus respectivos tamanhos. No presente trabalho, é feita uma análise comparativa de diferentes materiais na eficiência de remoção do composto azul de metileno (AZM).

O índice de AZM é uma técnica estabelecida através da norma JIS K 1474 (1992) que relaciona a adsorção de AZM por uma massa de adsorvente. Essa técnica permite identificar a capacidade adsorvativa nos

mesoporos dos materiais devido ao tamanho da molécula de AZM, que se apresenta entre a faixa de 2 a 50 nm, típica dos mesoporos.

Esta pesquisa foi realizada junto ao Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA), que faz parte do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (ENS/UFSC). Foram utilizados três diferentes materiais para a análise comparativa da eficiência de remoção do AZM: areia, antracito e as microesferas de poliestireno (PS), sendo que os dois primeiros materiais são comumente utilizados em meios filtrantes, enquanto a utilização das microesferas de PS foi avaliada por Schöntag (2015). Os ensaios de adsorção referentes a este trabalho de conclusão de curso foram realizados durante o segundo semestre de 2014 e o primeiro semestre de 2015.

A partir destes ensaios foi possível verificar o comportamento de materiais filtrantes quanto à sua adsorção e averiguar a importância desse processo na filtração. Essa caracterização foi introdutória ao estudo de adsorção desses materiais, podendo ainda serem analisados pela adsorção de diferentes compostos ou contaminantes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar a capacidade adsortiva dos materiais filtrantes areia antracito e PS, por meio da adsorção do corante azul de metileno.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar o pH ótimo de adsorção através da determinação da carga superficial dos materiais;
- Identificar a cinética de adsorção para os elementos adsorventes;
- Avaliar a capacidade adsortiva dos materiais filtrantes por meio da elaboração de isotermas de adsorção utilizando o AZM como adsorvato;
- Analisar a natureza termodinâmica da adsorção, classificá-la como sendo um processo físico ou químico, endotérmico ou exotérmico e a espontaneidade da reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRATAMENTO DE ÁGUA

As exigências de qualidade da água evoluíram devido aos grandes problemas ambientais que afetam diretamente a qualidade dos nossos recursos hídricos, como a degradação de mananciais, a poluição de corpos d'água, a degradação da mata ciliar, dentre outros exemplos de alterações que o homem vem criando no ambiente natural. Os processos de melhorias em tecnologia de tratamento continuam em processo contínuo de crescimento, acompanhando os avanços técnicos e científicos (PÁDUA, 2006).

A qualidade de uma determinada água está relacionada com as condições naturais, com os usos e ocupações do solo em uma determinada bacia hidrográfica e a qualidade desejada de uma água é dependente do seu uso previsto (VON SPERLING, 2005)

Segundo Von Sperling (2005) a qualidade de corpos hídricos, mesmo em bacias bem preservadas, pode apresentar características indesejáveis para o consumo humano, uma vez que o contato direto com impurezas presentes no solo geram impactos sobre a água durante os processos de escoamento e infiltração, de maneira natural ou devido a ações antropogênicas, como por exemplo, a percolação de defensivos agrícolas ou de despejos industriais e domésticos nos corpos receptores.

Para que a água seja considerada potável, ela deve atender às características estabelecidas por um padrão de potabilidade definido pela portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011).

2.2 PROCESSOS DE FILTRAÇÃO

O processo de filtração, feito nas estações de tratamento de água comumente por filtros de meios granulares, é uma das principais etapas no sistema de tratamento de água. O objetivo maior da filtração é a remoção de particulados sólidos em suspensão para a produção de uma água filtrada bem clarificada (AMIRTHARAJAH, 1988).

A filtração é um processo imprescindível para a produção contínua e segura de água potável, podendo ser rápida ou lenta, dependendo da taxa de filtração. Usualmente, os filtros rápidos funcionam com taxas de filtração entre $150 \text{ e } 600 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, enquanto os filtros lentos operam com taxas geralmente inferiores a $6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

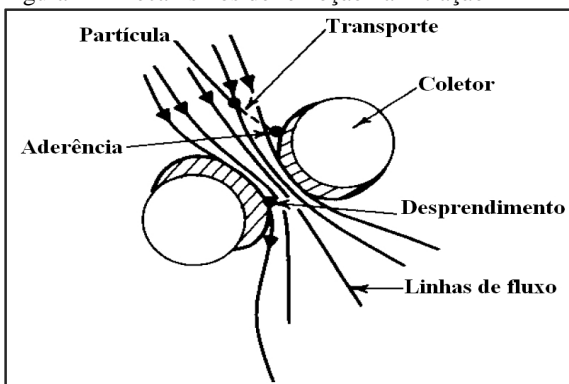
(DI BERNARDO *et al.*, 1999). A eficiência de um filtro depende de parâmetros físicos e químicos do sistema de filtração, tais como o tamanho e as propriedades superficiais dos grânulos, a profundidade do meio filtrante e o acúmulo das partículas suspensas presentes na água (TURAN *et al.*, 2003).

O processo de remoção de partículas em um filtro pode ser classificado de acordo com as características do meio filtrante, a sua carga hidráulica e a composição da água a ser tratada. Segundo Turan *et al.* (2003), os mecanismos de remoção durante a filtração podem ser divididos em duas ou três classificações: *filtração em profundidade*, *filtração com ação superficial* e a *filtração em massa*.

A filtração em profundidade pode ser entendida como uma sucessão de estágios relativos à colmatação das subcamadas que compõem o filtro, ou seja, a saturação das subcamadas (DI BERNARDO, 2003). A filtração com ação superficial, de acordo com Tobiason *et al.* (2011), ocorre quando as partículas são impedidas de passar nos espaços porosos do meio filtrante devido ao seu tamanho relativo, sendo que a retenção é significativa no topo do filtro (DI BERNARDO, 2003). Por fim, quando ocorre a interação da água a ser filtrada com uma camada biológica de partículas depositada sobre a o meio filtrante, em filtros lentos, por exemplo, tem-se o mecanismo conhecido como filtro em massa (TOBIASON *et al.*, 2011).

Em filtros rápidos os mecanismos de remoção se baseiam nos processos de transporte, aderência e desprendimento, como representado na Figura 1. A remoção dos materiais em suspensão está relacionada com as características físicas e químicas do meio filtrante e do material suspenso (AMIRTHARAJAH, 1988). Os mecanismos de transporte são responsáveis por conduzir as partículas em suspensão até a proximidade da superfície dos materiais filtrantes, criando assim tensões superficiais que promovem a aderência dos mesmos, resistindo às forças de cisalhamento que o fluxo de filtração exerce sobre elas (DI BERNARDO, 2003).

Figura 1 – Mecanismos de remoção na filtração



Fonte: Amirtharajah (1988).

Quando as partículas suspensas estão muito próximas aos coletores, as forças superficiais capturam a partícula fixando-as em sua superfície, de modo que a aderência pode ocorrer através de interações eletrostáticas, forças de Van der Waals ou por interações químicas. Com o acúmulo de partículas dentro e entre os poros do meio filtrante, a velocidade do fluido tende a aumentar devido à diminuição da área passante, o que acarreta num acréscimo da força de arraste, chegando ao ponto de vencer as forças de adesão e carrear as partículas ali aderidas. Por fim, as partículas são separadas e atingem profundidades inferiores dentro do filtro (AMIRTHARAJAH, 1988).

A etapa de filtração é reconhecida como uma das mais importantes no processo de tratamento de águas por ser responsável pela remoção da maior parte dos materiais poluentes da água. O estudo de adsorção dos materiais que constituem o meio filtrante, busca apresentar um dos processos que pode ocorrer durante o processo de filtração.

2.3 MEIOS FILTRANTES UTILIZADOS

Os meios filtrantes mais comuns usados em filtros de estações de tratamento de água são a areia e o antracito, utilizados em monocamadas ou combinados em sistemas de dupla camada. Esses materiais apresentam propriedades físicas que os caracterizam como meios filtrantes de bom desempenho para o tratamento de água, como o seu tamanho, forma, densidade e dureza, assim como a porosidade do leito filtrante (TOBIASON *et al.*, 2011).

A areia utilizada em filtros de tratamento de água para abastecimento pode ser obtida de diversas fontes naturais. Deverá ser limpa, isenta de barro e matéria orgânica e não conter mais de 1 % de partículas laminares ou micáceas (VIANNA, 1997; TOBIASON *et al.*, 2011).

O antracito é um carvão mineral, de origem fóssil, pobre em substâncias voláteis. Sua massa específica é de 1,4 a 1,6 g cm⁻³, sendo inferior à da areia. Em geral, é utilizado em filtros consorciados com areia. O antracito, por apresentar densidade inferior à da areia, constitui a parte superior do filtro, em geral é utilizado em uma granulometria maior para que haja uma distribuição granulométrica no filtro, que promova uma penetração em maior profundidade das partículas presentes na água, conseqüentemente, aumente as carreiras de filtração (VIANNA, 1997).

Além desses dois materiais, também são considerados meios filtrantes as esferas de PS, que são polímeros de baixa densidade muito utilizados na indústria como base para a formação de plásticos e isopor (SCHÖNTAG, 2015). O PS possui grande potencial em reciclagem e baixo custo de produção.

O estireno é um hidrocarboneto líquido com ponto de ebulição de 145 °C e ponto de solidificação de -30,6 °C. O estireno ao ser submetido a um processo de polimerização pela qual, substâncias simples chamadas monômeros reagem entre si, formando moléculas maiores denominadas polímeros, que são caracterizados pela repetição de unidades de monômeros (CITADIN, 2007). O monômero de estireno é um líquido incolor de odor característico utilizado na produção de Poliestireno Cristal e Alto Impacto, ABS, borrachas, resinas acrílicas e poliéster, EPS (poliestireno expandido) e muitos outros produtos (Innova Petroquímica, 2014).

Conforme estudos apresentados por Schöntag e Sens (2014), os grânulos de poliestireno têm características similares às da areia em relação à geometria e forma, além de serem inertes e comercialmente viáveis. Foi escolhido para compor um filtro por ser um material leve, o que poderia gerar redução no consumo de água para lavagem e exigirem menores velocidades para fluidificação do material.

2.4 CONTAMINANTES ANTRÓPICOS

Muitas indústrias utilizam corantes sintéticos nos seus processos, principalmente a indústria têxtil, que tem em seu efluente final uma

carga elevadíssima de cor, sendo uma parte considerável despejada diretamente em corpos d'água (ALMEIDA *et al.*, 2009).

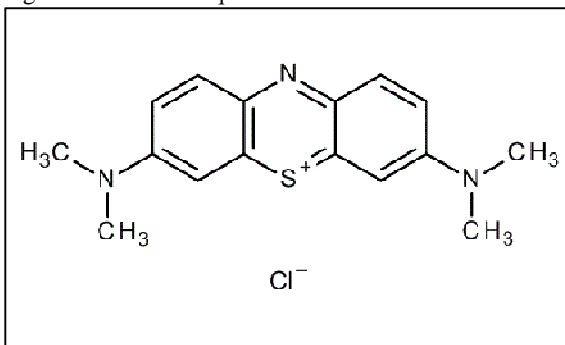
Certos corantes não apresentam toxicidade, mas podem sofrer uma degradação parcial biológica ou provocada por alguma outra forma de tratamento prévio, fazendo com que essas moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas presentes na água, formando compostos com características mais tóxicas que o corante original (BELTRAME, 2006). Segundo a resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) para rios de classe 1, corantes de origem antrópicas devem estar visualmente ausentes. Para rios de classe 2 não são permitidos corantes que não possam ser removidos por um tratamento convencional de água.

A contaminação dos sistemas aquáticos por corantes provoca alterações visuais e organolépticas, impedindo o seu uso, além da alteração da coloração natural da água e a diminuição da transparência da mesma, o que interfere na penetração da luz solar, dificultando as atividades fotossintetizantes da vegetação aquática (GUSMÃO, 2011).

2.4.1 Azul de Metileno

Um exemplo de corante de origem antrópica é o cloreto de tetrametilitionina, também conhecido como Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$), como apresentado na Figura 2. Trata-se de um corante catiônico, ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions de “azul de metileno” (BONINI, 2005).

Figura 2 – Estrutura química do azul de metileno



Fonte: Merck Millipore (2014).

Essa substância apresenta potenciais efeitos negativos à saúde humana, causando dificuldades para a respiração. Quando ingerido, provoca uma sensação de queimação na boca, náusea, vômito, diarreia, dores abdominais, no tórax e na cabeça, confusão mental e metemoglobinemia, em contato com a pele causa fotossensibilização (GÓES, 2013 *apud* TEVES, 2003).

A molécula de azul de metileno possui no mínimo 0,8 nm de seção transversal, para que haja penetração e adsorção dessa molécula o diâmetro dos poros do adsorvente devem ter no mínimo 1,3 nm (BAÇAUI *et al.*, 2001 *apud* SILVA, 2005). Como recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1994), classificam-se os poros em microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos (> 50 nm).

Assim, o índice de azul de metileno fornece a indicação da capacidade de adsorção dos materiais em adsorver moléculas com dimensões similares as do AZM e está relacionado à área superficial dos poros maiores que 1,5 nm (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.5 ADSORÇÃO EM MEIOS LÍQUIDOS

A adsorção de uma substância envolve a sua acumulação na interface entre duas fases, tal como um gás e um sólido ou um líquido e um sólido. A molécula que se acumula, ou adsorve, na interface é chamado de adsorvato, e o sólido no qual a adsorção ocorre é o adsorvente (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície sólida. Nesse processo, as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial do adsorvente, devido à existência de interações com a superfície do adsorvente. Os fenômenos de adsorção existentes, segundo Cottet (2009), podem ser classificados em dois tipos: adsorção física, fenômeno quase sempre reversível, em que se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, que são forças idênticas às de coesão (Van der Waals); e a adsorção química, processo em que ocorre uma efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, fenômeno da ordem de uma reação química de caráter quase sempre irreversível.

Segundo Yang (2003), os três tipos básicos de interação adsorvato-adsorvente são dispersão, eletrostática e interações químicas. Todos os principais processos de adsorção industrial são baseados em interações de Van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorvato

e o adsorvente. As ligações químicas ainda não foram exploradas de forma significativa.

A remoção do adsorvato só irá ocorrer se existir afinidade química entre o material adsorvente e o adsorvato. Essa afinidade química dependerá do tipo e da quantidade de sítios ativos existentes na interface do sólido. A natureza das forças que envolvem os processos de adsorção determina o fenômeno em quimissorção ou fisissorção (GÓES, 2013, *apud* ATKINS, 1999). Assim, as reações de adsorção serão variadas de acordo com o tipo de adsorvente que está sendo utilizado para realizar a adsorção, bem como o adsorvato que se pretende remover do meio.

2.5.1 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção tenta estabelecer as condições de adsorção do material, de acordo com o seu tempo de contato com o contaminante e a concentração inicial de adsorvato em relação ao material adsorvente, em uma temperatura constante (LIMA, 2013).

Quando uma quantidade de material adsorvente é adicionada a um líquido que contenha uma solução adsorvível, ocorrerá a adsorção até que o sistema entre em equilíbrio. Os dados do equilíbrio são representados na forma de isotermas que relacionam a quantidade adsorvida por grama de adsorvente – q_e (mg g⁻¹) – com a concentração remanescente em solução – C_e (mg L⁻¹) (COTTET, 2009).

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção que remova um determinado adsorvato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção (SCHNEIDER, 2008).

2.5.1.1 Isoterma de Langmuir

O primeiro modelo de isoterma foi proposto por Langmuir em 1918 e é conhecido como isoterma de adsorção de Langmuir, que prevê adsorção em monocamada para superfícies contendo número finito de sítios de adsorção (LONGHINOTTI, 1996). Além disso, a teoria de Langmuir indica que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea (LANGMUIR, 1918). O meio entra em equilíbrio assim que os sítios do adsorvente se encontrem ocupados e incapazes de adsorver qualquer outra molécula da solução (FOO; HAMEED, 2010).

Assim, pode-se representar a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato conforme a Equação 1, e a forma linearizada de acordo com a Equação 2.

$$q_e = \frac{Q K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q K_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (2)$$

Em que K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir, que representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato; Q (mg g^{-1}) é a concentração máxima de adsorção que a monocamada consegue atingir; C_e (mg L^{-1}) é a concentração do soluto; e q_e corresponde à concentração adsorvida em um determinado tempo ou pressão. Os parâmetros K_L e Q podem ser calculados através dos coeficientes linear e angular de um gráfico C_e/q_e versus C_e .

2.5.1.2 Isoterma de Freundlich

Outro modelo de isoterma muito utilizada é a Isoterma de Freundlich, um modelo empírico aplicável a superfícies heterogêneas que não está restrito a formações de monocamadas, além de considerar sítios de adsorção de diferentes níveis energéticos (GUSMÃO, 2011), o que implica numa disponibilidade seletiva de sítios ativos, em que nem toda a superfície de contato estará disponível para que ocorra a reação de adsorção (ERBIL, 2006).

Esse modelo empírico se aplica a adsorventes que apresentam multicamadas de adsorção, em que não há uma distribuição uniforme da energia de adsorção bem como a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os processos de adsorção, nesses casos, apresentam uma variação na relação entre massa de adsorvato por massa de adsorvente de acordo com a concentração da solução que se é trabalhada. Nessa perspectiva, define-se que a quantidade adsorvida total é o somatório da adsorção que ocorre em cada sítio, em que primeiramente ocorrerá a adsorção naqueles sítios de maior energia, até que todos os sítios de menor energia sejam ocupados e concluindo-se assim o processo de adsorção (FOO; HAMEED, 2010).

A equação de Freundlich está representada na Equação 3 com a sua respectiva forma linear apresentada na Equação 4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Em que K_F (L mg^{-1}) é a constante de Freundlich, que relaciona a quantidade máxima de adsorção do material até o seu ponto de equilíbrio. O fator $1/n$ deve variar entre valores de 0 a 1 para que a reação seja considerada favorável (ERDEM *et al.*, 2009).

2.5.2 Cinéticas de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção de um meio granular é extremamente relevante quando se está realizando um estudo de sistemas de leitos fixos. A variabilidade dos tamanhos das partículas influencia diretamente no equilíbrio da adsorção, já que essa condicionante irá influenciar diretamente nos coeficientes de transferência de massa do meio líquido com a superfície sólida do adsorvente, área superficial; e bem como a transferência de massa da superfície do adsorvente para o seu interior, uma difusão interpartícula (COONEY, 1999; DA LUZ, 2012). A cinética de adsorção possibilita conhecer o ponto de equilíbrio da solução. Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando não ocorre mais a transferência de massa da solução para o adsorvente (COLPANI, 2012).

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Essa velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução (SCHNEIDER, 2008).

A quantidade máxima de adsorção é proporcional à quantidade da área superficial dos poros que são acessíveis ao adsorvato. Em baixas concentrações, a adsorção ocorre principalmente nos locais de mais alta energia, isto é, nos poros cujas dimensões se aproximam das do contaminante presente no meio líquido (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

É de suma importância um estudo acerca da cinética de adsorção para sistemas de tratamento de águas, já que a cinética determina a taxa

de adsorção do soluto, que, por sua vez, controla o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido. Assim, é importante se prever qual a taxa de remoção para eventuais dimensionamentos de estações de tratamento.

Dentre os modelos cinéticos comumente utilizados na literatura para explicar o processo de adsorção em uma interface sólido-líquido, relacionando o tempo de contato e as condições de equilíbrio, destacam-se os modelos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898), o de pseudo-segunda-ordem (Ho e Mckay, 1995) e o modelo de difusão intraparticular (LIMA, 2013).

A equação de pseudo-primeira-ordem de Lagergren é expressa através da seguinte Equação (5):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - tK_1 \quad (5)$$

Em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e em um determinado tempo t (min), respectivamente, e K_1 (min^{-1}) é a constante cinética de adsorção de pseudo-primeira-ordem. A aplicação desse modelo é indicada para os processos iniciais de adsorção, não se encaixando bem em processos de longa duração (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005).

A equação de pseudo-segunda-ordem é expressa através da seguinte Equação (6):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Em que K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de adsorção de pseudo-segunda-ordem. O modelo de Ho contempla todo o processo de adsorção e considera o processo de quimissorção como sendo etapa determinante para a taxa de adsorção (LIMA, 2013).

Os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem apresentados anteriormente se baseiam num processo químico de adsorção, não levando em conta os processos de difusão intrapartícula, que se baseiam nos processos físicos de adsorção (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005). Assim foi proposto o modelo de difusão intrapartícula, apresentado na Equação (7):

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + I \quad (7)$$

Em que K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante de difusão intrapartícula, e I (mg g^{-1}) é a constante de espessura da camada limite.

Segundo Ho e McKay (1999), num processo de adsorção em que o comportamento da reação é basicamente físico, por difusão, a constante da equação (K_i) irá variar inversamente de acordo com o tamanho das partículas adsorventes. Em reações controladas pela adsorção química, a constante da equação será independente do tamanho das partículas, assim a taxa de fluxo dependerá unicamente das concentrações dos íons presentes na solução e da temperatura.

2.5.3 Parâmetros termodinâmicos da adsorção

A análise dos parâmetros termodinâmicos das reações de adsorção é de extrema importância para que se possa conhecer a capacidade adsorptiva do material adsorvente. Ela permite determinar se o processo de adsorção ocorre de maneira espontânea, se é uma reação exotérmica ou endotérmica, a afinidade do adsorvente com o adsorvato e se o processo de adsorção que ocorre é físico ou químico (ZUIM, 2010).

Os processos de adsorção podem ocorrer de duas maneiras distintas: através da fisissorção, caracterizada por ligações fracas de Van der Waals, e a quimissorção, que está relacionada a ligações covalentes fortes na superfície do adsorvato.

É possível caracterizar a adsorção como sendo física ou química através da entalpia de adsorção (ΔH°). Segundo Atkins e de Paula (2006), quando a entalpia de adsorção apresenta valores próximos a 20 kJ mol^{-1} , deve-se considerar que ocorreu uma adsorção de natureza física, e para valores muito maiores na ordem de 200 kJ mol^{-1} , considera-se como sendo um processo químico de adsorção.

A variação da entalpia de adsorção (ΔH°), quando negativa, indica que o processo de adsorção que ocorre é exotérmico, e a energia livre de Gibbs (ΔG°) quando for negativa, representa uma adsorção espontânea (ERDEM *et al.*, 2009).

A entalpia de adsorção pode ser mensurada através da capacidade adsorptiva máxima do adsorvente nos ensaios de adsorção em diferentes temperaturas. A expressão termodinâmica que permite o cálculo do calor de adsorção no equilíbrio é apresentado na Equação 8 (ATKINS; DE PAULA, 2006):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (8)$$

Em que ΔG° é a energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}), ΔH° é a entalpia (kJ mol^{-1}), T é a temperatura em Kelvin (K) e ΔS° corresponde à entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Para o cálculo da energia livre de Gibbs, utiliza-se a Equação 9, que deve ser calculada para cada temperatura.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (9)$$

Em que R é a constante universal dos gases ($8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin (K) e K_L (mg g^{-1}) é a constante Langmuir (ERDEM *et al.*, 2009).

Aplicando a Equação 9 na 8, tem-se como resultado a equação 10 de Van't Hoff (linearizada), utilizada para o cálculo de ΔH° e ΔS° .

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

Plotando o gráfico $\ln(K_L)$ em função de T^{-1} , obtém-se ΔH° e ΔS° pelo coeficiente angular e linear, respectivamente, através da regressão linear da Equação 10 (ZUIM, 2010).

2.5.3.1 Energia de ativação

Outra maneira de se avaliar a característica da adsorção seria por meio da energia de ativação E_a , em que um valor baixo de E_a ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) representa um processo de fisissorção controlado por processos de difusão (ERDEM *et al.*, 2009). A energia de ativação pode ser calculada pela Equação 11 de Arrhenius, expressada abaixo:

$$\ln(K_c) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Em que E_a é a energia de ativação expressa em kJ.mol^{-1} , K_c (min^{-1}) é a constante de equilíbrio cinético que melhor se enquadra no processo de adsorção, A (min^{-1}) é chamado de fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases ($8,31441 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), e T é a temperatura em Kelvin

(K). A Equação 11 encontra-se na forma linearizada, em que se plota o gráfico $\ln K_c$ por $1/T$ (ATKINS; DE PAULA, 2006).

3 METODOLOGIA

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA) localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (ENS/UFSC).

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção dos meios filtrantes em solução iônica de AZM, determinou-se, primeiramente, o pH ótimo de adsorção para cada material. Com esse parâmetro definido, realizaram-se os ensaios de adsorção em batelada com cada material filtrante por meio da técnica conhecida como banho infinito. Foi utilizado um método espectrofotométrico para a medição das concentrações das soluções a fim de quantificar a remoção do AZM

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FILTRANTES

Os ensaios realizados em diferentes laboratórios da UFSC permitiram a caracterização físico-química dos materiais utilizados nos testes de adsorção: areia, antracito e PS. Nesses ensaios, descritos nos itens 3.1.1 a 3.1.7, analisamos os seguintes parâmetros: granulometria, dureza, resistência ácida e cáustica, imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e energia dispersa de raios-X (EDX), volume e distribuição de poros, área superficial e carga superficial (pH_{zpc}).

As análises de granulometria, dureza, resistência ácida e cáustica foram realizadas anteriormente por Schöntag (2015), que caracterizou os mesmos materiais utilizados em sistemas-piloto de filtração rápida. As análises complementares de caracterização dos materiais filtrantes foram realizadas neste trabalho.

Antes de cada análise, os materiais utilizados como adsorventes foram submetidos a um processo de secagem por estufa em uma temperatura de 100-110 °C, durante 24 horas e deixados para resfriar por aproximadamente 4 h em dessecador com sílica-gel.

3.1.1 Granulometria

Os ensaios granulométricos foram realizados por Schöntag (2015) de acordo com a NBR 7181/84. Com a curva granulométrica, é possível retirar os dados de diâmetro mínimo, máximo, médio equivalente e o coeficiente de uniformidade.

3.1.2 Dureza

A dureza dos grãos que compõem o meio filtrante é um parâmetro importante para conhecimento da resistência dos grãos durante um longo período de serviço (TOBIASON *et al.*, 2011).

A dureza das esferas de PS foi determinada com o auxílio do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSC. Esse material, por se tratar de um polímero, foi medido na escala Vickers (HV), resultado este que pode ser comparado com seu respectivo valor na escala Mohs.

Schöntag (2015) realizou o ensaio de dureza apenas para o PS, os valores referentes à areia e o antracito foi obtido por meio de Cidra (2012).

3.1.3 Resistência ácida e cáustica

Os parâmetros de resistência cáustica e ácida para as esferas de PS foram feitos por Schöntag (2015) de acordo com a metodologia sugerida pela ASTM D 543 (2001), em que uma massa conhecida do material foi deixada imersa numa solução de 1% de HCl e uma outra amostra numa solução a 1% de NaOH por 30 dias; no final desse período de 30 dias é realizado a pesagem do material residual, determinando-se, assim, o percentual de perda mássica do PS em um meio cáustico e ácido.

Não foram realizados os testes de resistência química para a areia e o antracito, acreditasse que por se tratarem de materiais muito utilizados como elementos filtrantes possuem boa resistência ácida e cáustica.

3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersa de raios-X

Para as análises de MEV e EDX foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O microscópio utilizado da marca *JEOL*, modelo *JSM-6390LV*, e a voltagem utilizada foi de 5kV. O EDX foi obtido através das imagens do próprio MEV e analisadas com o NSS 2.3 da *Thermo Scientific®*.

3.1.5 Volume e distribuição de tamanho dos poros

O volume de poros de um determinado material é dado de acordo com o volume total de poros por unidade total de massa da amostra, de modo que o volume total de poros é mensurado através da saturação dos poros do material por meio da adsorção do nitrogênio condensado. Os poros são classificados de acordo com o seu tamanho como macroporos (maiores que 50 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e microporos (menores que 2 nm).

Os poros são inicialmente saturados com o N_2 e, durante o processo de dessorção, com pressões controladas, o volume de N_2 dessorvido é relacionado com o diâmetro equivalente dos poros, sendo tal técnica batizada de BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Os resultados são expressos de acordo com o volume de poros acumulados preenchidos com o material adsorvido (nitrogênio) pelo tamanho dos poros, podendo-se, assim, relacionar a distribuição dos poros pela quantidade de nitrogênio que é adsorvida numa faixa de diâmetro determinada (COONEY, 2009), ou seja, o material é saturado com o N_2 em uma pressão relativa inicial $(P/P_s)_1$ e aplica-se uma diferença de pressão negativa, a fim de promover um processo de dessorção desse N_2 . É feita, assim, a relação de nitrogênio adsorvido em no material com o nitrogênio dessorvido no gradiente de pressão $(P/P_s)_2$, com a equação de Kelvin mostrada abaixo na Equação 12 (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Com ela, obteve-se o raio dos poros de acordo com a pressão aplicada, e feito o cálculo do volume de N_2 ocupado em cada faixa de porosidade.

$$\log\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{-2\sigma V}{8,316.10^7.2,303.T.r_k} = \frac{-4,14}{r_k} \quad (12)$$

Em que V é o volume molar do N_2 , σ é a tensão superficial do N_2 , T é a temperatura ($^{\circ}K$) e r_k é o raio dos poros (cm).

3.1.6 Determinação da área superficial

A área superficial de um material é obtida empregando-se o método da determinação da área superficial (BET). Esse método considera a adsorção física de uma quantidade de nitrogênio na superfície de um sólido em função da pressão. A partir da variação de pressão exercida, uma quantidade do gás de nitrogênio é adsorvida e,

através de equações específicas, a área superficial é quantificada (COTTET, 2009). A Equação 13 apresenta a equação de BET linearizada.

$$\frac{P}{q(P_s - P)} = \frac{1}{bq_m} + \left(\frac{1}{bq_m}\right)(b - 1)\left(\frac{P}{P_s}\right) \quad (13)$$

Em que P_s é a pressão de saturação do vapor na temperatura utilizada no teste (usualmente utilizado 1 atm), q é a quantidade de nitrogênio adsorvido em uma pressão P aplicada e q_m é a quantidade de nitrogênio correspondente à saturação de uma monocamada completa da superfície do adsorvente. Usando-se um valor de $16,2 \text{ \AA}^2$ (10^{-20} m^2) como área coberta por uma única molécula de N_2 , obtém-se a área superficial do material analisado (COONEY, 2009).

Para o ensaio, são aplicadas diferentes pressões e mede-se a quantidade de amostra N_2 que é adsorvida (q). Assim, plota-se um gráfico de $P/q(P_s - P)$ versus P/P_s , e com os valores obtidos através dos coeficientes angulares e lineares da reta calculamos os valores de b e q_m (COONEY, 2009). O coeficiente b é a constante de BET, que está relacionada com a energia de adsorção na primeira camada adsorvida e, consequentemente, o seu valor é uma indicação da magnitude das interações adsorvente/adsorvato (KHAN, 2010).

Para o cálculo da área superficial (S) por massa de amostra, utilizamos a equação 14 abaixo.

$$S = \frac{q_m N A_n}{M} \quad (14)$$

Em que N é o número de avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas mol^{-1}), A_n é a área de uma molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$) e M é a massa do material (KHAN, 2010).

As análises de BET e BJH para a determinação do volume dos poros e da área superficial dos materiais foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC. Foi utilizado um aparelho da marca *Quantachrome®*, modelo *AUTOSORB-1*.

3.1.7 Análise de carga zero (pH_{zpc})

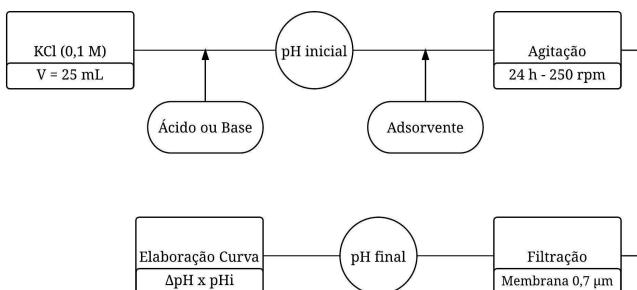
Para a determinação da carga zero foi utilizado o método de adição de sólidos para a determinação da carga zero do material. Adicionou-se uma quantidade de adsorvente em 25 mL de uma solução iônica de cloreto de potássio (KCl) a 0,1 M, com pH variando na faixa de 2 a 10. Os valores de pH foram ajustados com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,01N e 0,01N e ácido clorídrico (HCl) a 0,1N. Levado para um agitador orbital com temperatura controlável (Shaker Cientec CT/712R), em agitação constante de 250 rpm durante 24 horas, a solução foi filtrada em uma membrana de fibra de vidro de 0,7 μm , sendo feita a leitura novamente do seu pH, o peagmetro da marca *Orion*, modelo 330.

Foi traçada uma curva que correlaciona a variação de pH (pH_i - pH_f) com o pH inicial (pH_i) da solução de KCl. Traçando essa curva, foi encontrado o ponto de carga zero, que é no ponto onde não ocorreu variação de pH da solução (solução inicial sem adição do adsorvente e solução final após 24 h da adição do adsorvente).

O ponto de carga zero (pH_{zpc}) corresponde ao valor de pH em que a soma das cargas na superfície do adsorvente é igual a zero. Nesse ponto, a solução apresenta pH_i igual ao pH_f . A carga líquida na superfície do adsorvente será positiva quando pH_i da solução for menor do que pH_{zpc} ($\text{pH}_i < \text{pH}_{\text{zpc}}$) e negativa quando estiver acima desse ($\text{pH}_i > \text{pH}_{\text{zpc}}$) (GOES, 2013).

As análises de pH foram feitas por meio de um peagômetro da marca *Orion*, modelo 330; e os reagentes utilizados foram de grau analítico. A Figura 3 apresenta um fluxograma para a análise de carga zero.

Figura 3 – Fluxograma da análise de carga superficial



3.2 ESPECTROFOTOMETRIA

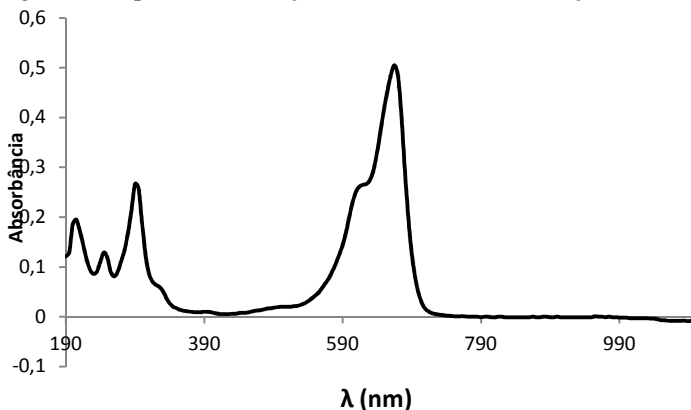
O método analítico utilizado para a determinação da quantidade de AZM em solução é o de espectrofotometria, utilizada para se obter informações sobre as concentrações de substâncias presentes em soluções que absorvem luz ultravioleta ou visível. Através da lei de Beer-Lambert, relaciona-se a intensidade de luz que é emitida pelo aparelho com a intensidade passante dessa luz pela solução. A Equação 15 de Beer-Lambert mostra que a absorbância é diretamente proporcional à concentração da solução (COTTET, 2009).

$$A = \varepsilon b c \quad (15)$$

Em que A é a absorbância, ε é a absortividade molar ($\text{L mg}^{-1} \text{cm}^{-1}$), b é o caminho óptico (cm) e c é a concentração do soluto (mg L^{-1}).

Antes do início dos ensaios de adsorção, uma amostra de AZM em meio iônico de KCl (0,1 M) com concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi submetida a varredura em espectrofotômetro para se identificar o comprimento de onda em que o AZM se encontra em maior quantidade, ou seja, no pico de absorbância. Para a realização do espectro de absorção, variaram-se os comprimentos de onda desde 190 nm até 1100 nm e identificou-se que o pico de absorbância foi relacionado ao comprimento de onda de 665 nm, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Espectro de absorção do AZM com concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$



O AZM foi diluído em uma solução iônica de KCl (cloreto de potássio) a 0,1M e o seu pH será ajustado de acordo com o pH ótimo de trabalho encontrado durante os testes de carga zero de cada material adsorvente. Para cada valor de pH da solução de AZM, deve-se fazer uma curva de calibração. As curvas de calibração foram elaboradas com concentrações conhecidas de AZM, variando de acordo com as concentrações de trabalho utilizadas para cada tipo de material, desde 0,1 até 8,0 mg L⁻¹.

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO – TÉCNICA DO BANHO INFINITO

Para os ensaios de adsorção foram utilizados reagentes de grau analítico, preparados todos no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA) com o auxílio do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), que cedeu o uso de seus equipamentos. Os reagentes utilizados foram cloreto de potássio, azul de metileno, hidróxido de sódio e ácido clorídrico. As soluções foram todas preparadas com água ultrapura produzida no LIMA no equipamento da marca *Barnstead*, modelo *Easy Pure RF*.

Os ensaios foram feitos em batelada, em erlenmeyers de 125 mL contendo a massa do adsorvente de 2,0 g para as microesferas de PS, 0,2 g para o antracito e 1,0 g para a areia, em um volume de 25 mL da solução de AZM em meio iônico de KCl (0,1 M). Esses ensaios foram realizados em condições constantes de temperatura e agitação, em agitador orbital (Shaker Cientec CT/712R). As quantidades adsorvidas são descritas na equação 16.

A massa de cada material foi escolhida de acordo com o melhor enquadramento durante testes preliminares, em que a relação massa de adsorvente por massa adsorvida melhor mostrou resultados (mg g⁻¹). Assim, para o PS foi adotada uma massa de 2,0 g, para o antracito uma massa de 0,2 g e para a areia uma massa de 1,0 g.

$$Q = \frac{C_i - C_f}{m} * v_s \quad (16)$$

Em que Q (mg g⁻¹) é a quantidade de AZM adsorvido pela massa de adsorvente, C_i e C_f (mg L⁻¹) correspondem à concentração inicial e final

de AZM na solução, m é a massa de adsorvente (g) e v_s (L) é o volume da solução de AZM.

Para se realizar a leitura em espectrofotômetro após os ensaios em batelada, foi necessária a remoção do adsorvente presente na solução para que não haja interferência na leitura. Para ser feita a remoção, foi utilizado um kitasato de filtração a vácuo com microfiltro de fibra de vidro com capacidade média de retenção de 0,7 μm (GF1-Macherey-Nagel).

Como foi utilizada a membrana para a retenção dos sólidos durante os testes de adsorção, deve-se realizar a curva de calibração prevendo a remoção do corante AZM pela própria membrana. Como é recomendada a limpeza da membrana antes da passagem da solução, utilizou-se 10 mL de água destilada antes de cada solução ser filtrada.

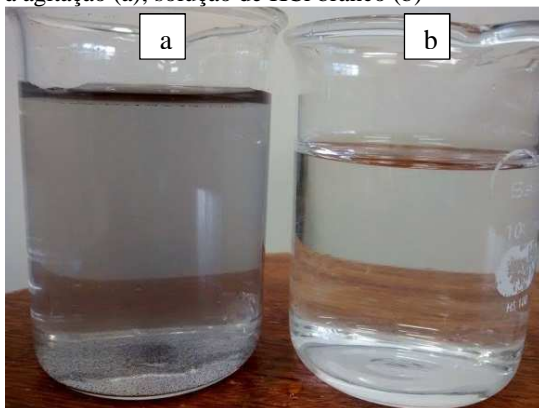
3.3.1 Preparo dos adsorventes

A granulometria média escolhida para a realização dos testes de adsorção foi a mesma granulometria usada para compor os filtros rápidos em escala piloto usados nos testes de filtração de Schöntag (2015).

Para os ensaios de adsorção, os materiais foram submetidos a aquecimento em estufa por 24 h em uma temperatura de 100-110 °C e deixados para resfriar em um dessecador com sílica-gel por aproximadamente 4 h.

O antracito foi tratado de maneira diferente devido à sua característica de baixa dureza. Quando a solução foi submetida a uma agitação em um aparelho de agitação orbital, os grãos foram facilmente quebrados e degradados e, conseqüentemente, dissolvidos na amostra, o que causava uma interferência nas leituras das amostras adsorvidas no comprimento de onda de 665 nm, como mostrado na Figura 5. A fim de tentar eliminar este erro, o antracito foi macerado em um almofariz e passado por uma peneira de 0,075 mm; o material retido nessa peneira foi lavado com água ultrapura, seco em estufa a 105/110°C e utilizado nos testes.

Figura 5 – Dissolução do antracito em grãos em solução de KCl (0,1 M) devido à agitação (a); solução de KCl branco (b)



Fonte: do autor

Para a areia também foi necessária uma limpeza prévia com água ultrapura, já que o material pulverizado que a areia soltava na solução liberava uma coloração amarelada quando submetida à agitação em agitador orbital. Porém, a dimensão média dos grãos que se adotou nos testes foi a mesma utilizada por Schöntag (2015). Na Figura 6 a seguir pode-se observar a coloração amarelada que a areia liberou antes de passar pela limpeza.

Figura 6 – Dissolução da areia em solução de KCl (0,1M)



Fonte: do autor

Com o material seco, foi feita a pesagem de cada material em uma balança de precisão da marca *Shimadzu*, modelo BL3200H e,

posteriormente, foram adicionadas as soluções de diferentes concentrações de AZM para a realização dos testes de adsorção.

3.3.2 Cinéticas de adsorção

Os experimentos cinéticos foram realizados em uma solução iônica de KCl (0,1 M) de AZM com concentração inicial de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ com o pH ajustado de acordo com o pH ótimo de adsorção para cada material, sendo 7,5, 8,0 e 10,0 para a areia, PS e antracito, respectivamente. Esses valores foram determinados através dos resultados da carga superficial (pH_{zpc}) de cada material.

Foi realizado um primeiro teste com 25 mL de solução com uma concentração conhecida de AZM em contato com uma amostra do material adsorvente, em intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Não atingindo o tempo de equilíbrio nessa faixa de tempo, estenderam-se os ensaios até o tempo de equilíbrio de adsorção ser atingido.

Os ensaios foram realizados em temperaturas de 15, 20 e 25 °C e agitação constante de 250 rpm.

As leituras das concentrações remanescentes de AZM foram feitas em espectrofotômetro de acordo com a curva de calibração previamente realizadas.

Os resultados obtidos durante os ensaios foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula.

3.3.3 Isotermas e termodinâmica de adsorção

Os ensaios de adsorção para a elaboração das isotermas de adsorção são os mesmos dos ensaios utilizados para a cinética. Uma vez determinado o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio da adsorção, foi feita a relação da concentração inicial com a concentração residual no equilíbrio.

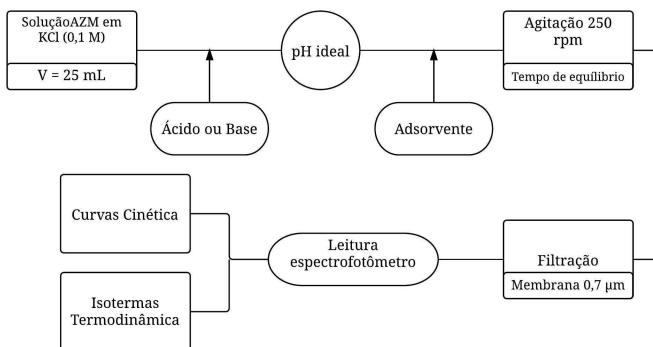
Esses ensaios são realizados para variadas concentrações da solução de AZM. Para o PS foram utilizadas concentrações de 0,5, 1,5, 3,0, 4,0 e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$; para o antracito e para a areia, as concentrações utilizadas foram de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 e $8,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Mesmo com a utilização de diferentes concentrações, os resultados são diretamente comparáveis, já que são apresentados em uma relação massa de AZM adsorvido por massa de material adsorvente (mg.g^{-1}).

Foram construídas as isotermas em três diferentes temperaturas: 15°C, 20°C e 25°C. As isotermas foram ajustadas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

Com os resultados dos ensaios de adsorção, foram elaborados os estudos termodinâmicos de adsorção através das entalpias, entropias e energia livre dos processos adsorptivos.

A Figura 7 apresenta um fluxograma da técnica do banho infinito.

Figura 7 – Fluxograma ensaio de adsorção, técnica do banho infinito



4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Granulometria

Os resultados comparativos entre as características granulométricas da areia do antracito e das esferas de PS são apresentados na Tabela 1, conforme utilizados em um filtro piloto por Schöntag (2015).

Tabela 1 – Características granulométricas médias das esferas de PS, areia e antracito

Características	PS	Areia	Antracito
Diâmetro mínimo (mm)	0,52	0,4	0,6
Diâmetro máximo (mm)	1,25	2,0	2,0
Diâmetro efetivo (mm)	0,66	0,62	0,85
Coef. de uniformidade	1,36	1,69	1,65
Diâmetro médio (mm)	0,87	0,95	1,38

Fonte: Schöntag (2015)

Para o antracito, foi utilizado um material macerado e não o originalmente usado no sistema de filtração. Esse procedimento se fez necessário a fim de diminuir a interferência da coloração adicionada à solução, devido ao pó liberado pelo atrito entre os grãos do antracito na solução. O antracito selecionado para os testes foi de um tamanho retido entre as peneiras mesh 100 e 200, numa faixa de diâmetro entre 0,149 e 0,074 mm. O material passante na peneira mesh 200 foi descartado para eliminar o erro quanto à coloração que o antracito liberava.

4.1.2 Propriedades físico-químicas

Os resultados quanto às características físicas e químicas dos materiais são apresentados na Tabela 2. Esses resultados foram obtidos através de ensaios laboratoriais realizados por Schöntag e Sens (2014). Os resultados relativos a dureza da areia e antracito foram obtidos em Cidra (2012). Os valores referentes às resistências cáusticas e ácidas da areia e antracito não foram avaliadas, por serem materiais comumente

utilizados em filtros para tratamento de água e são amplamente estudados por diversos autores como reconhecidamente resistentes.

Tabela 2 – Características físicas e químicas das esferas de PS, areia e antracito

	Porosidade (ϵ)	Massa específica (g cm^{-3})	Dureza (Mohs/HV)	Resist. ácida (%)	Resist. cáustica (%)
Esferas de PS	0,382	1,046	1/15,2	0,18	0,07
Areia	0,55	2,61	7/1161	-	-
Antracito	0,66	1,35	2-3/61-157	-	-

Fonte: Schöntag (2015), Cidra (2012).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersa de raios-X

São apresentados nas Figuras 8, 9 e 10 as imagens dos três materiais analisados em microscópio eletrônico de varredura. Pode-se observar uma maior irregularidade na superfície dos grãos de antracito e areia comparados às esferas de PS.

Apesar das esferas de PS serem produzidas através de um processo de extrusão controlado dentro da indústria, pode-se observar ranhuras em sua superfície. Nos grãos de areia, foi observada uma variação na estrutura dos mesmos por ser um material natural e heterogêneo – foram encontrados desde grãos lisos, com pequenas ranhuras, até grãos irregulares com presença de poros superficiais aparentes. O antracito se apresentou de maneira geral homogêneo, com rugosidades em toda a superfície.

Figura 8 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura para o antracito. (a) superfície do antracito de diâmetro médio 1,38 mm 100x; (b) tamanho médio do antracito fino 40x; (c) poros superficiais do antracito fino 1000x; (d) superfície rugosa do antracito fino 1000x.

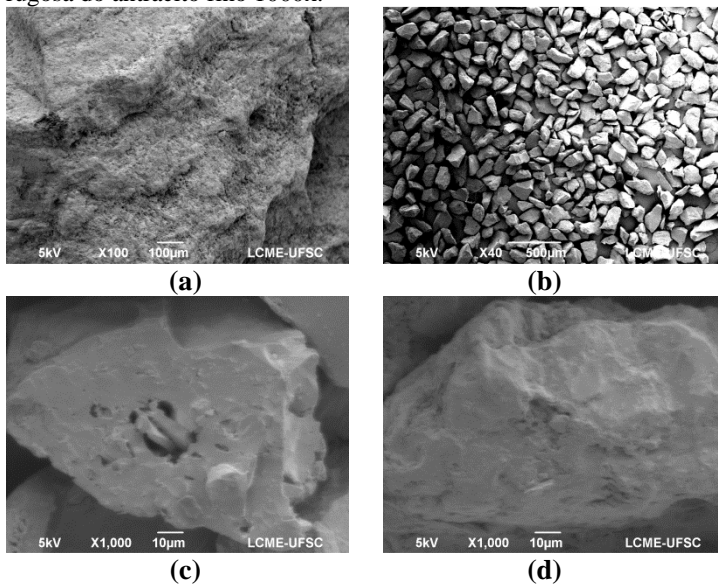
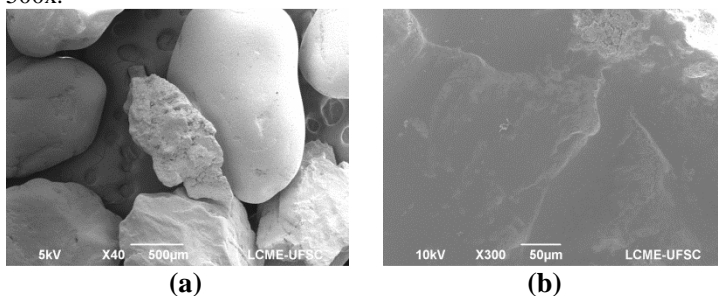


Figura 9 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura para a areia. (a) comparativo entre diferentes grãos de areia 40x; (b) superfície de grão mais liso 300x; (c) detalhe de grão mais rugoso 100x; (d) superfície de grão mais rugoso 500x.



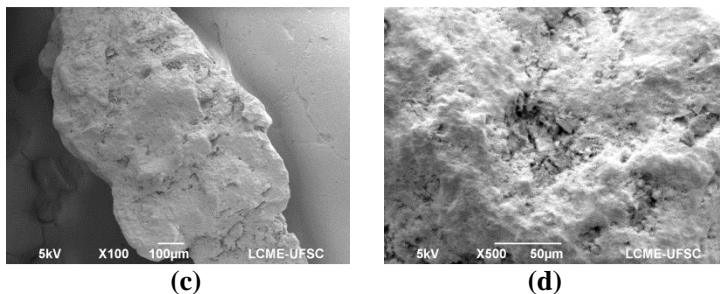
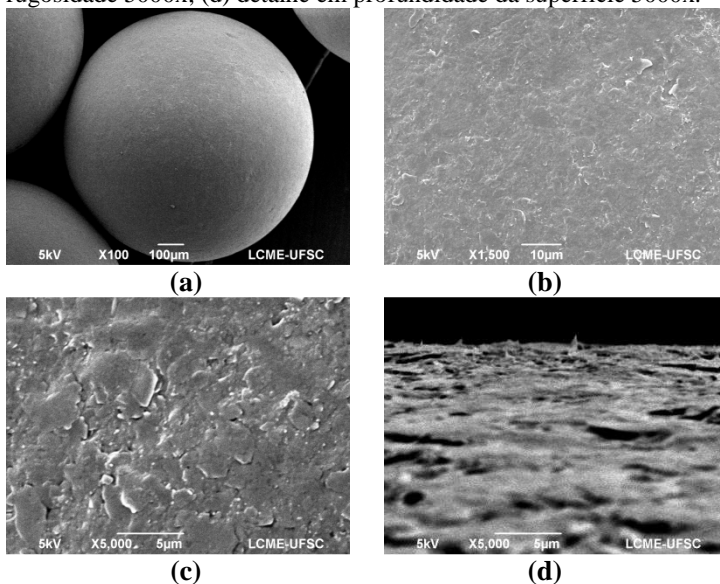


Figura 10 – Imagens do microscópio eletrônico de varredura para as esferas de PS. (a) aumento de 100x; (b) superfície em aumento de 1500x; (c) detalhe da rugosidade 5000x; (d) detalhe em profundidade da superfície 5000x.



A Tabela 3 a seguir apresenta os resultados da análise de energia dispersa de raios-X em porcentagem de composição química para a areia e o antracito. Não foi realizado o teste para as esferas de PS, porém, devido ao processo de produção controlado, sabe-se que o material é basicamente composto por polímeros de estireno sólido (grânulos de poliestireno).

Tabela 3 – Composição química da superfície da areia e do antracito por meio da energia dispersiva de raios-X

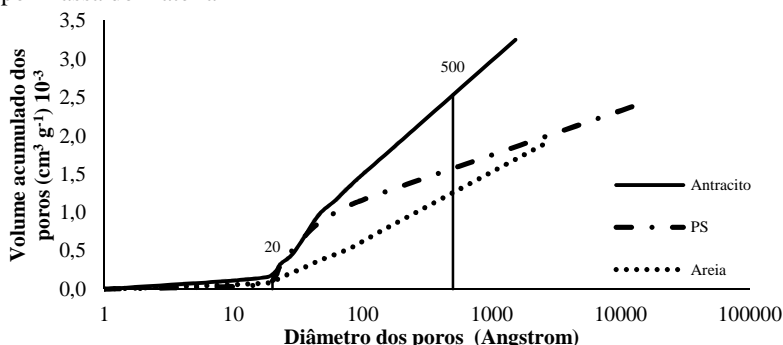
Elementos químicos	Areia lisa (%)	Areia rugosa (%)	Antracito (%)
C	15,73	23,37	68,44
N	-	-	4,07
O	32,31	36,58	10,03
Al	2,37	9,71	2,04
Si	23,79	30,34	7,96
Ti	20,30	-	7,46
Fe	5,51	-	-

A Tabela 3 apresenta em valores percentuais a composição química de cada material. A estrutura do antracito, por se tratar de um carvão mineral fóssil, é formada em sua maioria por carbono e pequenas quantidades de alumínio, silício e titânio. A areia é composta em grande parte por silício; em comparação com os diferentes tipos de grãos de areia, vale ressaltar a porcentagem maior de silício nos grãos mais rugosos.

4.1.4 Volume e distribuição dos poros

Através da análise de dessorção do N_2 com o método de BJH, foi feita a análise da distribuição volumétrica dos poros, com ênfase na mesoporidade que abrange desde 20 até 500 Å, como apresentado na Figura 11, em que é vista a relação do volume acumulado de N_2 pelo tamanho dos poros.

Figura 11 – Distribuição dos poros através do método BJH de dessorção de nitrogênio líquido com a relação diâmetro dos poros pelo volume acumulado por massa do material



A Figura 11 representa o volume dos poros (cm^3), em relação a massa do material, ocupados pelo N_2 , relacionando com o tamanho dos poros. As duas linhas paralelas ao eixo da ordenadas mostra a faixa de tamanho dos mesoporos de 20 a 500 Å.

Tabela 4 – Caracterização volumétrica dos materiais adsorventes através das técnicas BET e BJH

Material	Total (BET)	Total (BJH)	Mesoporos (BJH)	Microporos (BJH)
	$(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) * 10^{-3}$	$(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) * 10^{-3}$	$(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) * 10^{-3}$	$(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) * 10^{-3}$
Esferas de PS	2,243	2,448	1,5	0,1
Areia	1,808	1,905	1,15	0,1
Antracito	2,955	3,252	2,34	0,2

Como se observa na Tabela 4, os três materiais apresentam uma porcentagem maior de mesoporos se comparados aos microporos. Esse parâmetro indica que há um favorecimento na adsorção do AZM quanto ao tamanho de sua molécula. A técnica de adsorção do AZM que é muito utilizada para a caracterização de carvão ativado é normatizada pela JIS K 1474 (1992) serve de parâmetro comparativo quanto à quantidade de mesoporos.

4.1.5 Área superficial

Os resultados da análise da determinação da área superficial dos materiais adsorventes, assim como o diâmetro médio dos poros, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado de área superficial total para os materiais adsorventes pela técnica BET e BJH, total de mesoporos e microporos e o tamanho médio dos poros

Material	Total BET	Total BJH	Mesoporos BJH	Microporos BJH	Tamanho médio dos poros
	$(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	nm
Esferas de PS	1,275	1,394	1,23	0,17	7,03
Areia	0,5524	0,725	0,52	0,2	13,09
Antracito	1,289	1,701	1,3	0,4	9,17

Os três materiais apresentaram uma pequena área superficial se comparados com materiais de alta capacidade adsorptivas, como carvão ativado ($404,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e até mesmo de argilas naturais ($62,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (COTTET, 2009).

Vale ressaltar que a área superficial mostrada na Tabela 5 é dada por uma relação mássica de material utilizado nos testes de BET e BJH. Assim, sendo que as esferas de PS apresentam um valor de massa específica muito menor que os outros dois materiais, para que se consiga obter em uma amostra de PS uma mesma área superficial apresentada pela areia ou pelo antracito, será necessário um volume de material muito maior.

O tamanho médio dos poros mostra que os três materiais apresentam em sua estrutura, poros com diâmetro médio dentro da faixa de 2 a 50 nm.

4.1.6 Carga zero (pH_{zpc})

Para iniciar os testes de adsorção com o corante de AZM, foram necessários ensaios para determinar o ponto de carga zero de cada material. O ponto de carga zero (pH_{zpc}) é aquele onde a solução não apresenta variação de pH.

Segundo Góes (2013), existe uma relação entre o pH_{zpc} e a capacidade de adsorção de um material, de modo que a adsorção de compostos catiônicos será favorecida em uma solução em que o pH for maior que o pH_{zpc} , enquanto a adsorção de cargas negativas, aniônicas, será favorecida em uma solução de pH inferior ao pH_{zpc} .

Sabendo que o AZM é um corante com características catiônicas, foi escolhido um pH de trabalho acima do ponto de pH_{zpc} encontrado, para que a houvesse o favorecimento da adsorção. Nas Figuras 12, 13 e 14 são apresentadas as curvas para a obtenção do pH_{zpc} de cada material.

Figura 12 – Curva do pH_{zpc} em KCl 0,1 M após 24 h de contato a 20 °C e agitação constante de 250 rpm para as esferas de PS

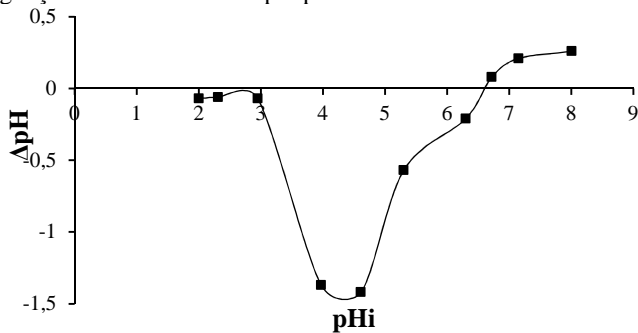


Figura 13 – Curva do pH_{zpc} em KCl 0,1 M após 24 h de contato a 20 °C e agitação constante de 250 rpm para o antracito

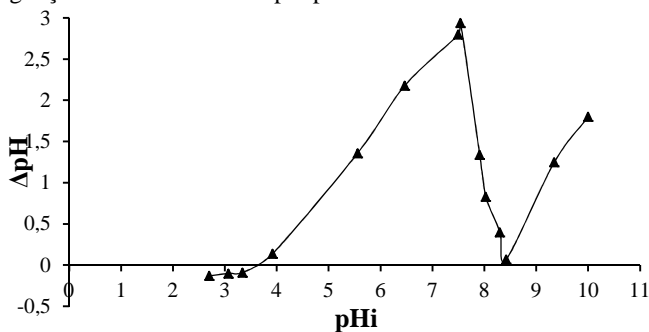
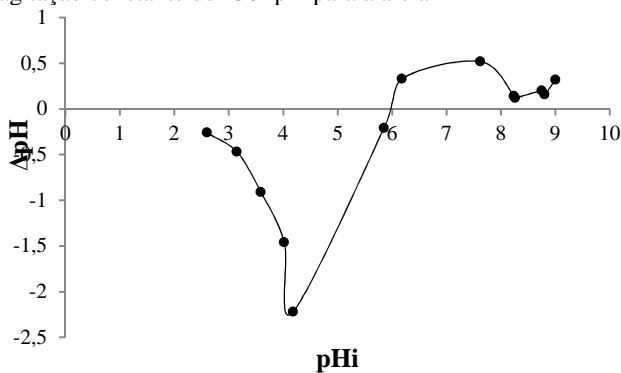


Figura 14 – Curva do pH_{zpc} em KCl 0,1 M após 24 h de contato a 20 °C e agitação constante de 250 rpm para a areia



Com os valores de carga-zero estabelecidos, sendo 6,5, 8,5 e 6,0 para as esferas de PS, antracito e areia, respectivamente, verificou-se que em pHs abaixo do pH_{zpc} os sítios ativos estarão protonados, havendo portanto uma forte repulsão eletrostática entre o material e os cátions em solução. Em soluções com o pH maior que o pH_{zpc} , a carga da superfície adsorvente é negativa, o que ocorre um favorecimento na atração de íons catiônicos presentes na solução (GÓES, 2013; COTTET, 2009). Dessa forma, decidiu-se trabalhar com valores de pH acima dos encontrados para a carga superficial dos materiais, isto é, 8,0, 10,0 e 7,5 para as esferas de PS, antracito e areia, respectivamente.

4.2 CURVA DE TRABALHO

Devido a diferentes valores de pH de trabalho, foram necessárias diferentes curvas de calibração de AZM. Na Figura 15 é apresentado as curvas analíticas para os três diferentes valores de pH.

Figura 15 – Curvas analíticas para a solução de Azul de Metileno em meio iônico de KCl (0,1 M) sob três valores de pH diferentes: 7,5, 8,0 e 10,0.

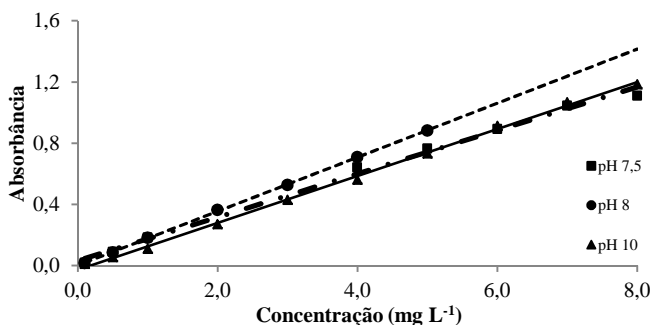


Tabela 6 – Quadro-resumo das equações das retas para o AZM, com os valores dos coeficientes de regressão linear em função do pH

pH	Equação da reta	r ²
7,5	$y = 0,1420x + 0,0328$	0,9947
8,0	$y = 0,1768x + 0,0004$	0,9998
10,0	$y = 0,1533x - 0,0273$	0,9984

Os ensaios de adsorção foram realizados em um meio com pH controlado buscando a máxima adsorção. Como mostrado por Góes (2013), a adsorção dos corantes AZM e Cristal Violeta tiveram melhor

rendimento em pH acima do pH_{zpc} do material utilizado como adsorvente.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em bateladas sob agitação constante de 250 rpm em condições de temperatura controladas. Os valores de pH das soluções foram ajustados de acordo com as análise de carga superficial de cada material adsorvente.

As temperaturas de trabalho foram de 15, 20 e 25 °C. Com isso, pode-se obter a influência da temperatura na remoção do AZM com os diferentes materiais, como mostrado nas Figuras 16, 17 e 18.

Figura 16 – Eficiência de remoção do AZM com as esferas de PS pela concentração inicial em diferentes temperaturas

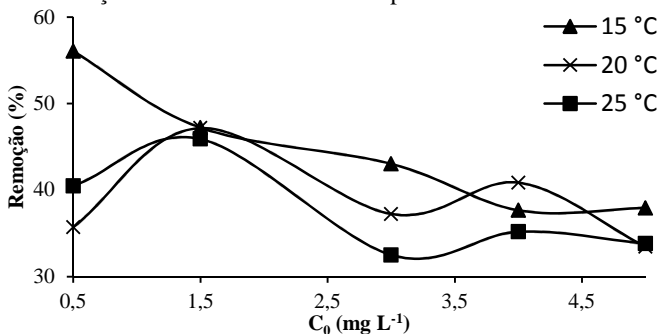


Figura 17 – Eficiência de remoção do AZM com o antracito pela concentração inicial em diferentes temperaturas

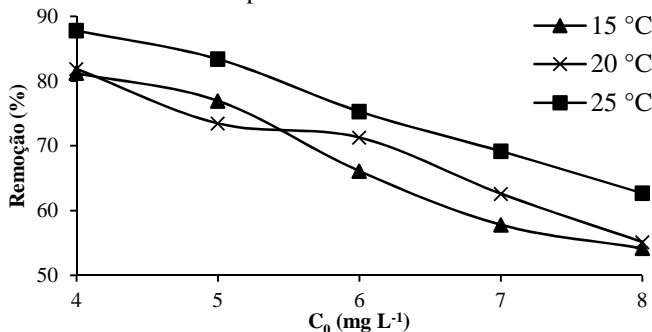
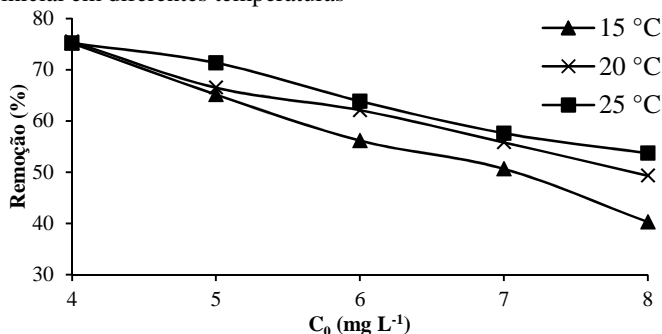


Figura 18 – Eficiência de remoção do AZM com a areia pela concentração inicial em diferentes temperaturas



Devido à variação da temperatura ter sido pouca, apenas cinco unidades de diferença, alguns pontos tiveram sobreposições quanto à eficiência de remoção pela temperatura. O que pode se notar é o favorecimento na adsorção com o aumento na temperatura para a areia e para o antracito, para as esferas de PS houve remoção maior de AZM na menor temperatura.

A remoção do AZM pelo antracito e a areia apresentaram resultados lineares, mostrando uma regularidade na remoção. O PS por sua vez, apresenta uma irregularidade muito maior no processo de adsorção, isso pode estar relacionado ao fato dos processos de dessorção que ocorreram durante os ensaios.

4.3.1 Cinéticas de adsorção

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam a cinética de adsorção para cada material. A capacidade adsorptiva foi representada pela massa de AZM por massa de adsorvente (mg g^{-1}) de cada um dos materiais, em função do tempo de contato (minutos). Para as esferas de PS foi escolhido trabalhar com concentrações iniciais menores pelo fato do material ter apresentado baixas remoções do corante AZM em testes preliminares.

As concentrações iniciais utilizadas nas esferas de PS foram: 0,5, 1,5, 3,0, 4,0 e 5,0 mg L^{-1} . Para a areia e o antracito foram utilizadas concentrações iniciais de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 e 8,0 mg L^{-1} .

Figura 19 – Cinéticas de adsorção das esferas de PS em contato com AZM em solução iônica de KCl (0,1 M)

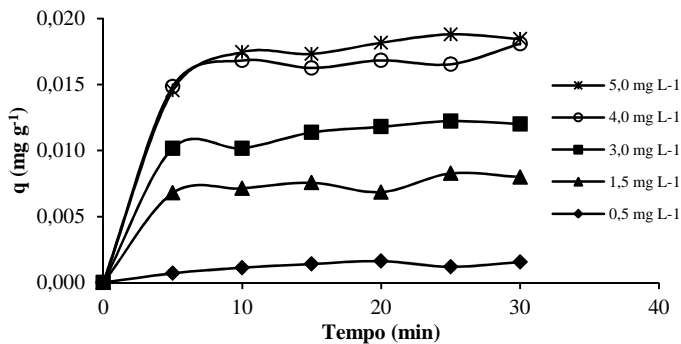


Figura 20 – Cinéticas de adsorção do antracito em contato com AZM em solução iônica de KCl (0,1 M)

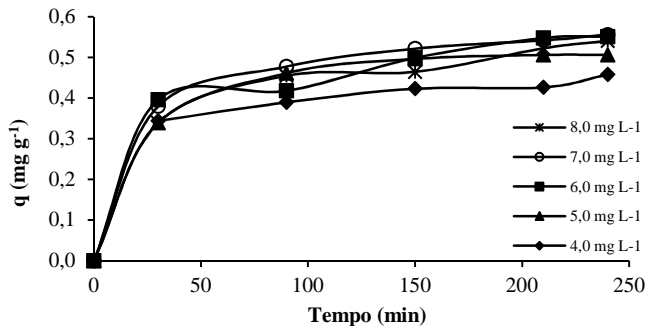
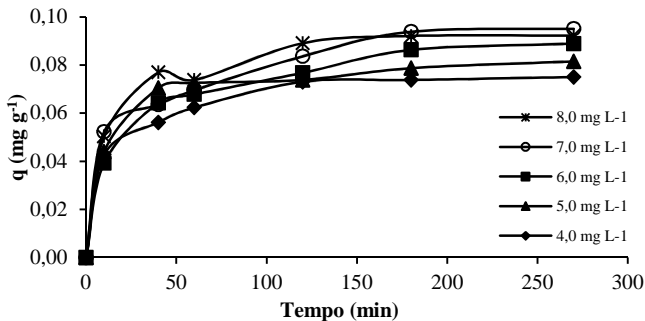


Figura 21 – Cinéticas de adsorção da areia em contato com AZM em solução iônica de KCl (0,1 M)



Com esses resultados, foi determinado o tempo de equilíbrio da solução de AZM em contato com o material, onde a adsorção se estabilizou. Para as esferas de PS, trabalhou-se com um tempo de 30 minutos, para o antracito, 240 minutos, e a areia, 270 minutos. Com a determinação do tempo de equilíbrio, foram realizados os mesmo ensaios de adsorção para as temperaturas de 15 e 25 °C, a fim de realizar os estudos termodinâmicos.

Com tais resultados, foram feitas as curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intraparticular. Os gráficos apresentados nas Figuras 22, 23 e 24 são referentes à concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$, para todos os materiais.

Figura 22 – Curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para as esferas de PS

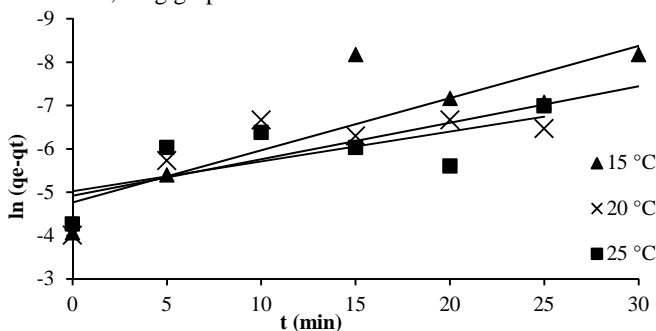


Figura 23 – Curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a antracito

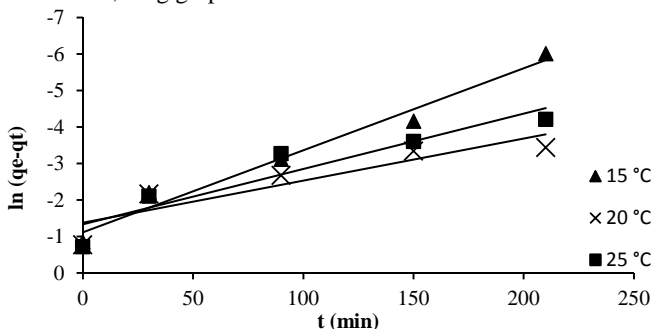
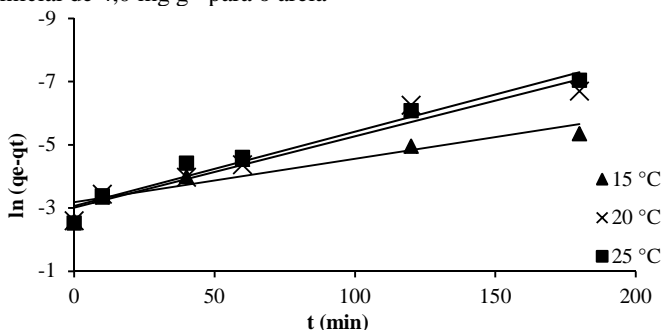


Figura 24 – Curvas cinéticas de pseudo-primeira-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o areia



A Tabela 7 apresenta as equações das retas referentes ao modelo cinético de pseudo-primeira-ordem.

Tabela 7 – Quadro resumo com as equações das retas para o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem

Material	15 °C	20 °C	25 °C
Esferas de PS	$y = -0,1204x - 4,7622$	$y = -0,0841x - 4,9220$	$y = -0,0685x - 5,0280$
Antracito	$y = -0,0225x - 1,1149$	$y = -0,0155x - 1,3810$	$y = -0,0152x - 1,3352$
Areia	$y = -0,0138x - 3,1853$	$y = -0,0226x - 3,0067$	$y = -0,0235x - 3,0618$

Os valores encontrados não se enquadraram ao modelo de pseudo-primeira-ordem, enquanto que para o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, apresentados nas Figuras 25, 26 e 27, os valores de R^2 mostraram valores adequados.

Figura 25 – Curvas cinéticas de pseudo-segunda-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para as esferas de PS

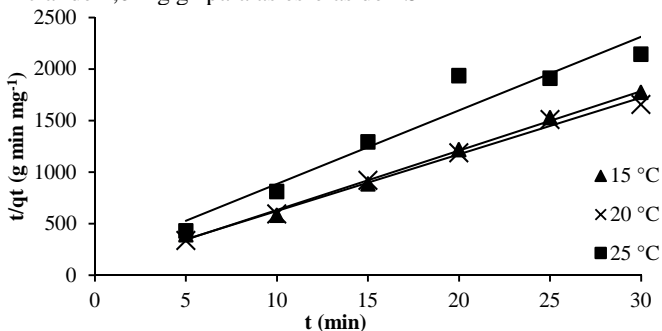


Figura 26 – Curvas cinéticas de pseudo-segunda-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o antracito

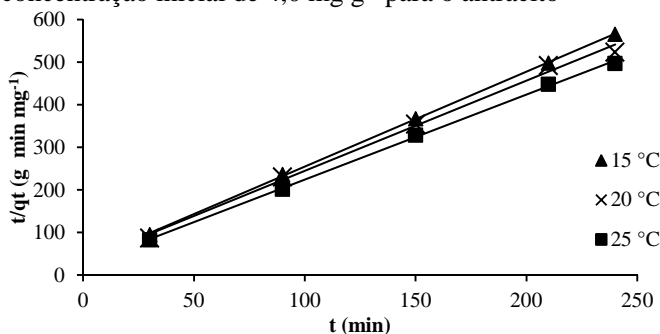
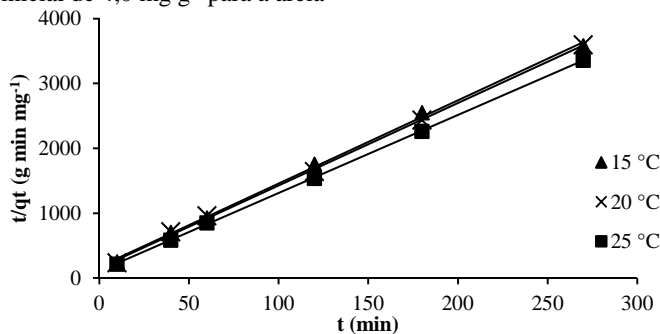


Figura 27 – Curvas cinéticas de pseudo-segunda-ordem com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a areia



A Tabela 8 apresenta as equações das retas referentes ao modelo de cinético pseudo-segunda-ordem.

Tabela 8 – Quadro resumo com as equações das retas para o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem

Material	15 °C	20 °C	25 °C
Esferas de PS	$y = 57,6053x + 57,1355$	$y = 54,9825x + 73,0929$	$y = 71,431x + 171,804$
Antracito	$y = 2,2268x + 32,0973$	$y = 2,1171x + 32,8783$	$y = 1,9964x + 24,5524$
Areia	$y = 12,847x + 172,360$	$y = 12,720x + 156,460$	$y = 12,040x + 106,190$

A Tabela 9 apresenta os resultados cinéticos dos testes de adsorção.

Tabela 9 – Quadro-resumo dos parâmetros cinéticos calculados a partir dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula, em três diferentes temperaturas: 15, 20 e 25°C, com concentração inicial do AZM de 4,0 mg L⁻¹

	T	Pseudo-Primeira-Ordem				Pseudo-Segunda-Ordem			Difusão Intrapartícula		
	°C	$qt \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$q_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$q_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_i \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}\text{)}$	$I \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2
Esferas de PS	15	0,0172	0,1204	0,0085	0,7305	29,6991	0,0174	0,9948	0,0009	0,0124	0,4214
	20	0,0181	0,0841	0,0073	0,5931	41,3594	0,0182	0,9924	0,0007	0,0137	0,6807
	25	0,0168	0,0685	0,0066	0,4890	58,0790	0,0140	0,9963	0,0005	0,0101	0,2318
Antracito	15	0,4240	0,0225	0,3279	0,9756	0,1545	0,4491	0,9998	0,0110	0,2639	0,9465
	20	0,4583	0,0115	0,2513	0,8286	0,1363	0,4723	0,9949	0,0105	0,2885	0,9607
	25	0,4827	0,0152	0,2631	0,8832	0,1623	0,5009	0,9992	0,0111	0,3154	0,8970
Areia	15	0,0754	0,0138	0,0414	0,8489	0,9576	0,0778	0,9984	0,0024	0,0392	0,8520
	20	0,0750	0,0226	0,0495	0,9507	1,0341	0,0786	0,9989	0,0024	0,0402	0,8728
	25	0,0803	0,0235	0,0468	0,9579	1,3651	0,0831	0,9999	0,0023	0,0479	0,7736

Os valores apresentados na Tabela 9, referentes aos modelos cinéticos de adsorção, apresentaram uma melhor adequação ao modelo de pseudo-segunda-ordem para os três materiais estudados, e os valores das quantidades máximas adsorvidas experimentais (qt) ficaram próximos dos valores teóricos calculados com o modelo de pseudo-segunda-ordem.

O aumento da temperatura favoreceu a adsorção do AZM para o antracito e a areia, podendo ter ocorrido uma dilatação dos poros dos adsorventes aumentando o número de sítios ativos disponíveis, e o aumento da temperatura causa uma maior mobilidade na molécula do corante (GÓES, 2013).

O que se observou para as esferas de PS, é que apresentaram uma adsorção melhor na temperatura de 15 °C e muito rápida, a ponto de entrar em equilíbrio próximo aos dez primeiros minutos de teste. O que pode ter ocorrido, é que pelo fato da água apresentar uma viscosidade maior em temperaturas menores, a mobilidade das moléculas de AZM diminuíram, fazendo com que elas ficassem aderidas às esferas de PS (SCHÖNTAG, 2015).

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula, as Figuras 28, 29 e 30 ilustram os gráficos plotados segundo este modelo.

Figura 28 – Curvas cinéticas de difusão intrapartícula com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para as esferas de PS

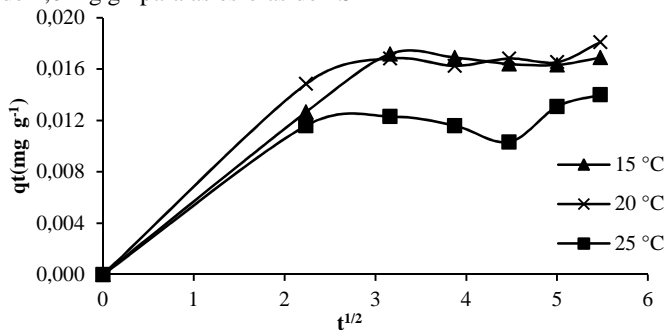


Figura 29 – Curvas cinéticas de difusão intrapartícula com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o antracito

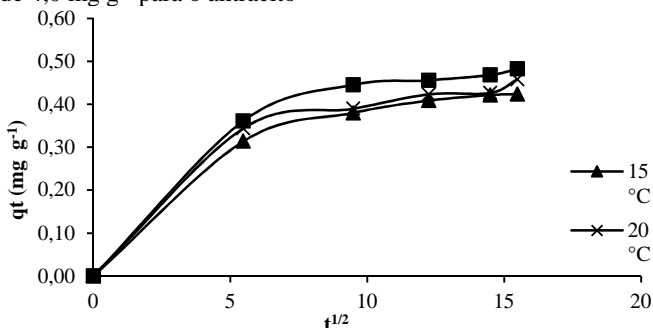
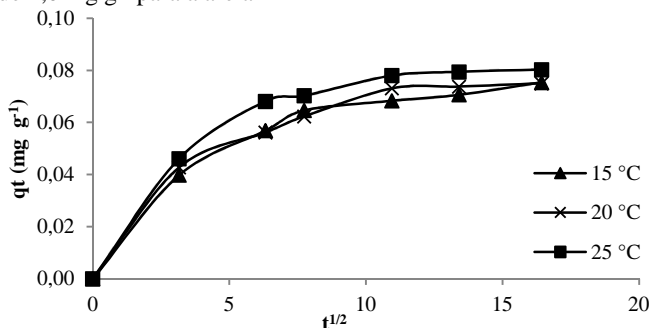


Figura 30 – Curvas cinéticas de difusão intrapartícula com concentração inicial de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a areia



Como apresentado por Góes (2013), uma adsorção pode ocorrer por três etapas: transporte da espécie até a interface, difusão pela interface e a difusão da espécie para o interior do adsorvente. A difusão pela interface é considerada o principal fator controlador das taxas de adsorção sobre adsorventes porosos.

Como pôde ser visto nos gráficos das Figuras 28, 29 e 30, os pontos de maior adsorção ocorrem nos primeiros minutos de cada teste. Acredita-se que os sítios com maior afinidade com o corante são ocupados inicialmente e, posteriormente, outros sítios com menor afinidade com o AZM são ocupados de maneira mais lenta (GÓES, 2013).

Para uma melhor apresentação das curvas cinéticas de difusão intraparticular, deveria ser feita a análise da quantidade adsorvida no tempo com uma frequência maior nos primeiros minutos, o que não foi

feito devido à falta de tempo para realizar os ensaios com maiores detalhamentos; sendo assim, seria possível comparar a resistência gerada pelo adsorvente devido à saturação do mesmo. Como apresentado por Góes (2013), a análise da difusão foi feita por etapas, uma adsorção inicial, uma entrando no equilíbrio de adsorção e uma última mostrando o equilíbrio da reação.

4.3.2 Isotermas de adsorção

Para a elaboração das isotermas, foram realizados os ensaios de adsorção para diferentes concentrações iniciais em uma mesma temperatura. Foram utilizados dois modelos de isotermas, o de Freundlich e o de Langmuir.

Nas Figuras 31 a 36 são apresentadas as isotermas de adsorção para três diferentes temperaturas: 15, 20 e 25 °C.

Figura 31 – Isotermas de adsorção de Langmuir para três diferentes temperaturas para as esferas de PS

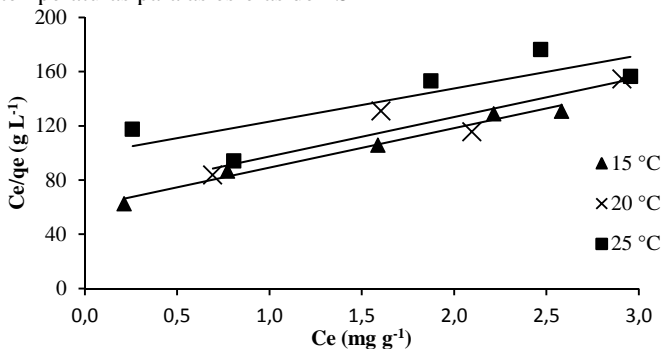


Figura 32 – Isotermas de adsorção de Langmuir para três diferentes temperaturas para o antracito

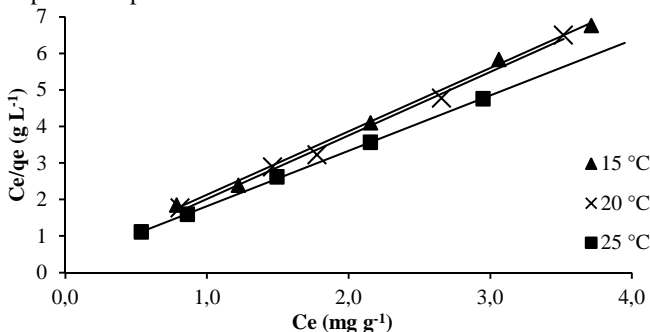


Figura 33 – Isotermas de adsorção de Langmuir para três diferentes temperaturas para a areia

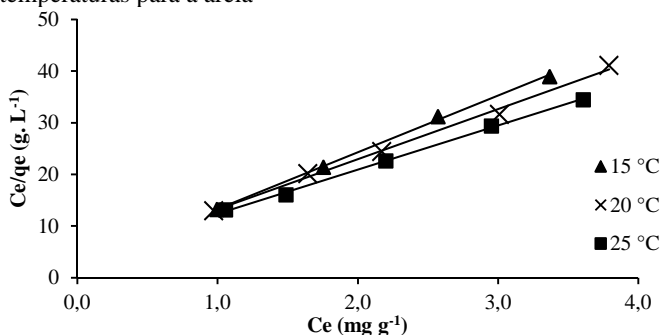


Figura 34 – Isotermas de adsorção de Freundlich para três diferentes temperaturas para as esferas de PS

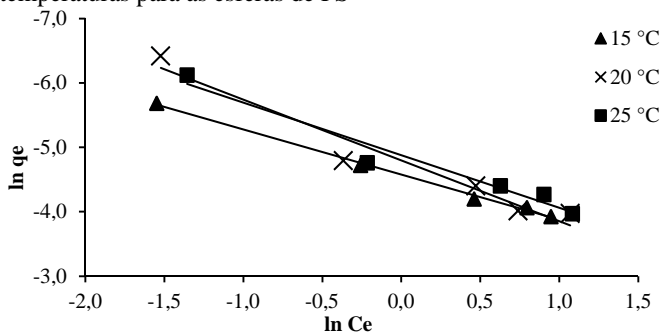


Figura 35 – Isotermas de adsorção de Freundlich para três diferentes temperaturas para o antracito

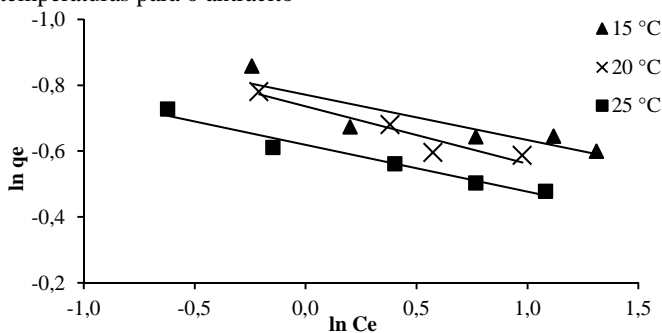
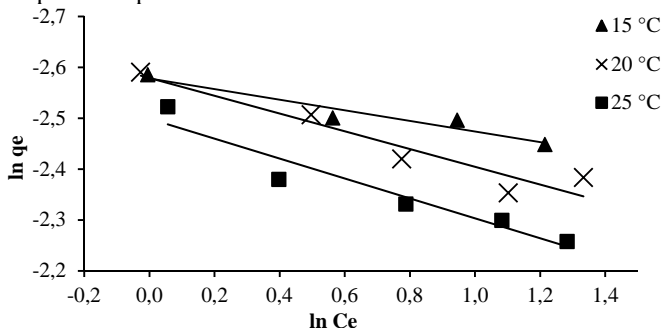


Figura 36 – Isotermas de adsorção de Freundlich para três diferentes temperaturas para a areia



A Tabela 10 apresenta um quadro resumo com as equações das retas dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Tabela 10 – Quadro resumo com as equações das retas para os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich

Langmuir			
Material	15 °C	20 °C	25 °C
Esferas de PS	$y = 29,1135x + 60,1255$	$y = 30,1203x + 69,3343$	$y = 19,912x + 100,551$
Antracito	$y = 1,7333x + 0,4004$	$y = 1,7368x + 0,2816$	$y = 1,5139 + 0,3085$
Areia	$y = 13,7160x - 2,5471$	$y = 9,6623x + 3,6827$	$y = 8,5503x + 3,8203$
Freundlich			
Esferas de PS	$y = 0,7016x - 4,5756$	$y = 0,9261x - 4,8174$	$y = 0,8492x - 4,8472$
Antracito	$y = 5,6577x + 4,5034$	$y = 5,2195x + 3,8798$	$y = 6,8007x + 4,2205$
Areia	$y = 0,1041x - 2,5781$	$y = 0,1743x - 2,5788$	$y = 0,1959x - 2,4990$

A Tabela 11 apresenta um quadro resumo, com os valores obtidos através dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Tabela 11 – Quadro-resumo das isotermas de adsorção calculadas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich em três diferentes temperaturas: 15, 20 e 25 °C

	T		Langmuir			Freundlich		
	°C	$qt \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$Q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_F \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$1/n$	R^2
Esferas de PS	15	0,0172	0,4842	0,0343	0,9796	0,0103	0,7016	0,9967
	20	0,0181	0,4259	0,0344	0,8235	0,0083	0,9440	0,9505
	25	0,0168	0,1980	0,0502	0,6921	0,0079	0,8492	0,9676
Antracito	15	0,4240	4,3289	0,5769	0,9974	90,3237	5,6577	0,7763
	20	0,4583	6,1676	0,5758	0,9957	48,4145	5,2195	0,9081
	25	0,4827	4,9073	0,6605	0,9996	68,0675	6,8007	0,9637
Areia	15	0,0754	4,6748	0,0911	0,9985	0,0759	0,1041	0,9292
	20	0,0750	2,7001	0,1032	0,9952	0,0759	0,1743	0,9125
	25	0,0803	2,2381	0,1170	0,9985	0,0822	0,1959	0,9195

O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar o equilíbrio do AZM no antracito e na areia para as três temperaturas. Para as esferas de PS, o modelo de isoterma de Freundlich apresentou um melhor resultado na análise dos gráficos. Foi levado em conta o R^2 mais próximo de 1,000 para avaliar a melhor adequação das retas.

Isotermas do tipo Langmuir caracterizam uma adsorção energeticamente homogênea em toda a superfície. Esse tipo de isoterma tem sido visto em adsorventes microporosos, em que os capilares têm uma largura de poucos diâmetros moleculares (DA LUZ, 2012), e por apresentarem maior rugosidade na superfície, se comparados às esferas de PS, o antracito e a areia ficaram melhor adequados a este modelo de isoterma.

O modelo de Freundlich melhor se enquadra quando se está trabalhando em faixas de dados experimentais que não atingiram a saturação (ZUIM, 2010) – isso pode ser um dos motivos pelo qual as esferas de PS apresentaram uma melhor adequação ao modelo de Freundlich, onde os valores de capacidade máxima de adsorção (Q) obtidos pelo modelo de Langmuir mostrou que a saturação do PS para o AZM esta em torno de $0,034 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto a quantidade máxima adsorvida experimental (q_t) foi em torno de $0,018 \text{ mg g}^{-1}$, considerando as temperaturas de 15 e 20 °C que apresentaram melhores resultados gráficos para o PS.

Outro ponto a se ressaltar são os valores de K_L e K_F do antracito, que apresentou valores elevados em comparação aos demais, o que representa uma maior afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. A areia apresentou valores de afinidade com o adsorvato maiores que as esferas de PS, sendo que esta última se mostrou com pouca afinidade adsorvativa com o AZM, o que refletiu em sua reduzida capacidade adsorvativa.

As esferas de PS, mesmo apresentando valores maiores quanto ao volume de mesoporos e de área superficial, em comparação com a areia, apresentaram uma capacidade de adsorção muito menor. Devido ao fato dos valores de área superficial e volume de poros se darem em uma relação mássica, o PS necessita de um grande volume de material para atingir valores de área superficial e volume de poros próximos ao da areia e do antracito. O antracito apresentou uma melhor capacidade de remoção do AZM dos que os demais, assim como uma quantidade maior de mesoporos e de área superficial, o que são fatores importantes nos processos de adsorção.

4.3.3 Termodinâmica de adsorção

Utilizando os dados cinéticos que melhor enquadraram os processos de adsorção, todos foram melhor representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, assim os valores de K_2 foram utilizados para a elaboração dos gráficos de Arrhenius, apresentados nas Figuras 37, 38 e 39.

Figura 37 – Gráfico de Arrhenius da relação $\ln (K_2)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com as esferas de PS. $C_0=4,0 \text{ mg L}^{-1}$

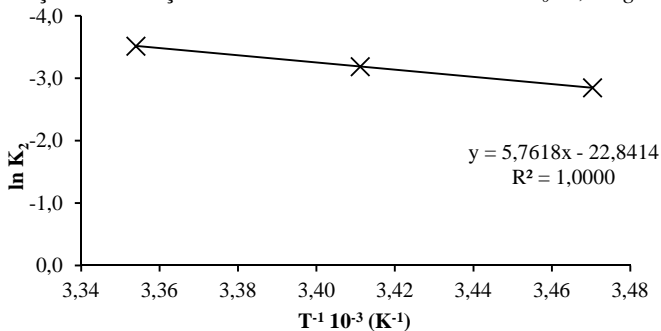


Figura 38 – Gráfico de Arrhenius da relação $\ln (K_c)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com o antracito. $C_0=5,0 \text{ mg L}^{-1}$

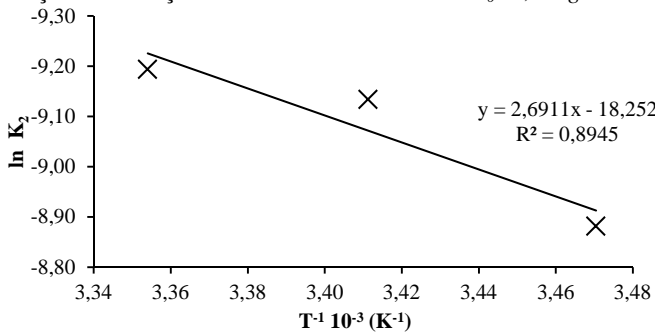
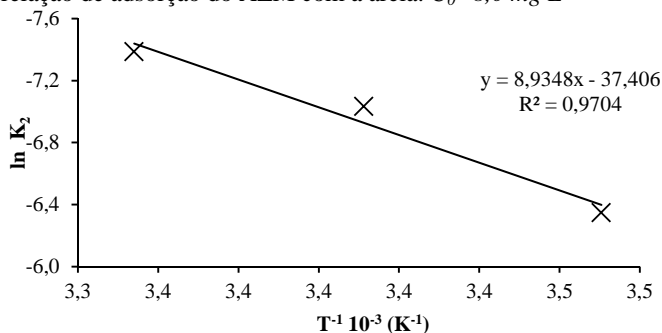


Figura 39 – Gráfico de Arrhenius da relação $\ln(K_c)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com a areia. $C_0=8,0 \text{ mg L}^{-1}$



Os valores baixos de energia de ativação (E_a) ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) encontrados através da equação de Arrhenius mostram que para os três materiais o processo de adsorção do AZM é de natureza física (ERDEM *et al.*, 2009)

Figura 40 – Gráfico de Van't Hoff da relação $\ln(K_L)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com as esferas de PS

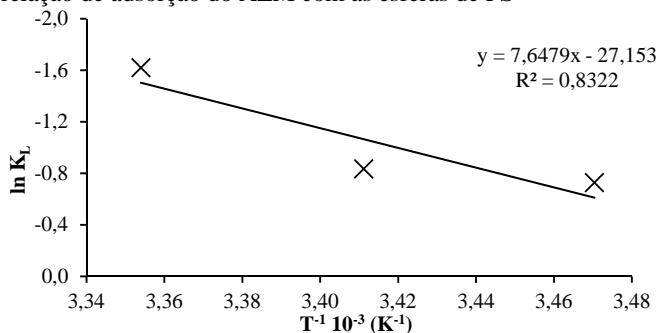


Figura 41 – Gráfico de Van't Hoff da relação $\ln(K_L)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com o antracito

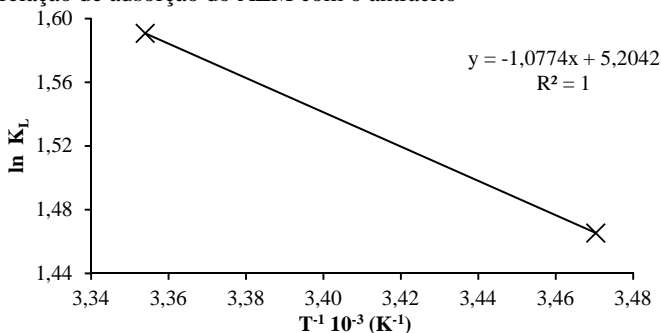
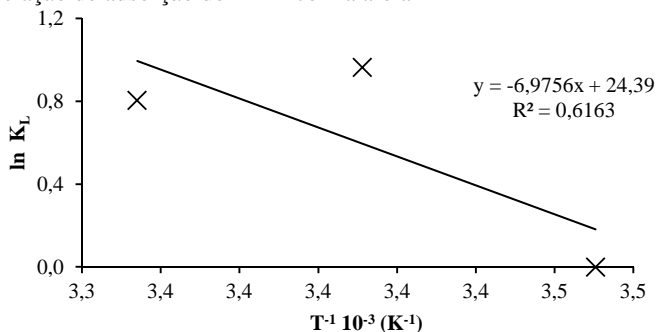


Figura 42 – Gráfico de Van't Hoff da relação $\ln(K_L)$ por $1/T$ (Kelvin) para a relação de adsorção do AZM com a areia



Os valores da entalpia de adsorção (ΔH^0), quando positivos, indicam uma reação endotérmica, que é o caso do antracito e da areia – tais valores indicam a ocorrência de monocamadas de adsorção (ALMEIDA *et al.*, 2009). Para as esferas de PS, com valores negativos, pode-se caracterizar o processo de adsorção do AZM como sendo exotérmico (COTTET *et al.*, 2014).

Segundo Atkins e de Paula (2006), os valores de entalpia devem superar 200 kJ mol^{-1} para que uma reação de adsorção seja caracterizada como química. Assim, pela análise do modelo de Van't Hoff, a adsorção do AZM para os três materiais utilizados como adsorvente é considerada de natureza física, reforçando o que foi encontrado no resultado através do modelo de Arrhenius.

Pela análise de energia livre de adsorção (ΔG^0) através da equação de Van't Hoff nas três temperaturas estudadas, pode-se afirmar que as reações de adsorção para as esferas de PS ocorrem de maneira não espontânea, para a areia e o antracito o ΔG^0 positivo indica reações espontâneas (COTTET, 2009; ERDEM *et al.*, 2009). Valores de entropia positivos mostram um aumento na desordem da interface líquido sólido.

Os resultados quanto à termodinâmica das reações estão apresentados na Tabela 12. Onde são apresentados os resultados para os dois modelos termodinâmicos utilizados neste trabalho para descrever a natureza da adsorção: o modelo de Arrhenius e o de Van't Hoff.

Tabela 12 – Quadro-resumo dos parâmetros termodinâmicos calculados a partir da equação de Arrhenius e Van't Hoff

		Arrhenius				Van't Hoff				
		T	C_o	E_a	A	R^2	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	R^2
		K	$mg\ L^{-1}$	$kJmol^{-1}$	min^{-1}	-	$kJ\ mol^{-1}$	$J\ mol^{-1}K^{-1}$	$kJmol^{-1}$	-
Esferas de PS		288							1,47	
		293	4,0	-47,91	$1,20*10^{-10}$	1,000	-63,59	-225,76	2,59	0,8322
		298							3,72	
Antracito		288							-3,51	
		293	5,0	-22,38	$1,18*10^{-8}$	0,8945	8,96	43,27	*	1,0*
		298							-3,94	
Areia		288							-3,54	
		293	8,0	-74,29	$5,69*10^{-17}$	0,9704	-52,75	-170,89	-2,68	0,9308
		298							-1,83	

* Resultados para 293 K (20 °C) não foram levados em consideração.

5 CONCLUSÕES

A eficiência na remoção do AZM através da adsorção por materiais filtrantes apresentou boa eficiência de remoção para o antracito e a areia – em concentrações iniciais de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ o antracito alcançou a eficiência de remoção de 90 % , a areia removeu 75 %, enquanto que o PS alcançou uma remoção de 40 %.

Os três materiais filtrantes estudados apresentaram uma porcentagem maior de mesoporos comparados aos microporos, o que favorece a adsorção de AZM. O antracito foi o que apresentou maiores valores quanto à área superficial e volume de mesoporos ($1,29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $2,34 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), seguido pelo PS ($1,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e a areia ($0,55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Os testes de adsorção foram realizados em pH controlado, e definido de acordo com o pH_{zpc} de cada material. Os valores de pH utilizados nos testes foram de 8,0, 10,0 e 7,5 para as esferas de PS, antracito e areia respectivamente, ou seja, acima dos valores de pH_{zpc} .

O modelo cinético que melhor descreveu os processos de adsorção foi o de pseudo-segunda-ordem, que representa os processos químicos de adsorção. Com um tempo de equilíbrio aproximado de 30 m para as esferas de PS, de 240 m para o antracito e 270 m para a areia.

Os resultados de adsorção para a areia e o antracito foram melhor adequados ao modelo de isoterma de Langmuir, o modelo apresentou valores de adsorção máxima mais próxima aos valores experimentais. Para as esferas de PS o modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor adequação, mostrando que os valores de adsorção máxima experimental não foram atingidos nos testes, e o coeficiente $1/n$ ficou dentro dos valores indicados para esse modelo.

Pelo modelo de Van't Hoff os processos de adsorção das esferas de PS ocorreram de maneira não espontânea e exotérmica; para o antracito e a areia, os processos de adsorção ocorreram de maneira espontânea num processo endotérmico.

O modelo de Arrhenius propõe que valores de energia de ativação (E_a) relativamente baixos ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) caracterizam processos físicos de adsorção predominante.

A caracterização desses materiais filtrantes como adsorventes mostrou que o antracito e a areia tem um bom potencial de remoção do AZM pelo processo de adsorção, característica essa que pode ter um importante papel no processo de remoção dos contaminantes presentes nas águas para abastecimento.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 39, p. 2483-2494, 2005.

ALMEIDA, C. A. P. *et al.* Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of colloid and interface science**, v. 332, n. 1, p. 46-53, 1 abr. 2009.

AMIRTHARAJAH, A. Some theoretical and conceptual views of filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 80, p. 36-46, 1988.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **The rates of chemical reactions**. [s.l.: s.n.]. p. 791-820, 2006.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1948, p. 373-380, 1951.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal, 2006.

BRASIL. Portaria nº 2. do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2011.

BONINI, A. O. **Proposta de um método de ensaio para determinação do volume de azul de metileno adsorvido pela fração fina de solos tropicais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Transportes) - Universidade de São Paulo: São Carlos, 2005.

CIDRA, P. **Mineral Hardness Conversion Chart**, 2012.

CITADIN, D. G. **Produção e caracterização de poliestireno expansível a partir da reciclagem de embalagens de poliestireno extrusado pós-consumo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1999. 190 p.

COTTET, L. **Modificação da argila montmorilonita e do carvão de coco de babaçu ativado com óxido de ferro: Caracterização e aplicação na adsorção de azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuana, 2009.

COTTET, L. *et al.* Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 25-31, jun. 2014.

DA LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

DI BERNARDO, L. *et al.* **Filtração em múltiplas etapas**. São Paulo: PROSAB, 1999.

_____. **Filtração direta aplicada a pequenas comunidades**. São Paulo: PROSAB, 2003.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005.

ERBIL, H. Y. **Solid an liquid surface interfaces**. Oxford: Blackwell, 2006.

ERDEM, M. *et al.* Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards p-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 40-48, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

GÓES, M. C. D. C. **Palha da carnaúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto: Ouro Preto, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

INNOVA PETROQUÍMICA. **Estireno**. Disponível em: <<http://www.innova.ind.br/menu/16/produtos-e-servicos/estireno.html>>. Acesso em: 13 set. 2014.

IUPAC. **Recommendations for the Characterization of Porous Solids**. Pure & Appl. Vol. 68, No. 8. p. 1739-1758, 1994.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. Test methods for activated carbon – JIS K 1474. 1992.

KHAN, A. S. A. **Installation and operation of autosorb-L-C-8 for BET surface area measurement of porous materials.** Chemistry Division Directorate of Science Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology: Islamabad, 2010.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, set. 1918.

LIMA, C. R. M. **Estudos de adsorção de tetraciclina e cromoglicato em partículas de quitosana.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

LONGHINOTTI, E. **Adsorção dos corantes azul de metileno, alaranjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol pelo biopolímero quitina.** Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

PÁDUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.** PROSAB. 4.ed. Belo Horizonte: ABES, 2006.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná: Toledo, 2008.

SCHÖNTAG, J. M. **Esferas de poliestireno como elemento filtrante em filtração rápida descendente.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico/Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2015.

SCHÖNTAG, J. M.; SENS, M. L. Characterization of polystyrene granules as granular media filters. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 1-13, 2014.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) –Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In: EDZWALD, J. (Ed.). **Water quality & treatment: A handbook on drinking water**. 6.ed. Denver: AWWA, 2011, p. 14.1-14.106.

TOBIASON, J. E. *et al.* Granular media filtration. In: EDZWALD, J. (Ed.). **Water quality & treatment: A handbook on drinking water**. 6.ed. Denver: AWWA, 2011, p. 10.1-10.107.

TURAN, M. *et al.* Influence of media characteristics on energy dissipation in filter backwashing. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 18, p. 4288-4292, set. 2003.

VIANNA, M. R. **Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água**. 3.ed. Belo Horizonte: Imprimatur, 1997.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

YANG, R. T. **Adsorbentes: Fundamentals and applications**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

APÊNDICE

Tabela 13 – Quadro resumo da análise da carga superficial dos três materiais

Esferas de PS			Antracito			Areia		
pH _i	pH _f	ΔpH	pH _i	pH _f	ΔpH	pH _i	pH _f	ΔpH
2,00	2,07	-0,07	2,7	2,83	-0,13	2,6	2,86	-0,26
2,31	2,37	-0,06	3,07	3,17	-0,1	3,15	3,62	-0,47
2,95	3,02	-0,07	3,34	3,43	-0,09	3,59	4,5	-0,91
3,97	5,34	-1,37	3,92	3,78	0,14	4,02	5,48	-1,46
4,61	6,03	-1,42	5,56	4,2	1,36	4,18	6,4	-2,22
5,3	5,87	-0,57	6,47	4,29	2,18	5,85	6,06	-0,21
6,3	6,51	-0,21	7,5	4,7	2,8	6,18	5,85	0,33
6,72	6,64	0,08	7,54	4,6	2,94	7,62	7,1	0,52
7,15	6,94	0,21	7,91	6,57	1,34	8,24	8,1	0,14
8,01	7,75	0,26	8,03	7,2	0,83	8,26	8,14	0,12
-	-	-	8,3	7,9	0,4	8,75	8,55	0,2
-	-	-	8,42	8,35	0,07	8,8	8,64	0,16
-	-	-	9,35	8,1	1,25	9	8,68	0,32
-	-	-	10	8,2	1,8	-	-	-

Tabela 14 – Testes de adsorção do AZM com as esferas de PS, concentração residual mg L^{-1} em relação ao tempo de contato

Tempo min	0,5 mg L^{-1}			1,5 mg L^{-1}			3,0 mg L^{-1}			4,0 mg L^{-1}			5,0 mg L^{-1}		
	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0	0,484	0,348	0,433	1,485	1,355	1,491	2,786	2,582	2,854	3,589	3,544	3,589	4,160	4,414	4,465
5	0,286	0,292	0,320	0,823	0,812	0,863	1,943	1,768	1,943	2,577	2,356	2,661	3,080	3,250	3,272
10	0,269	0,258	0,314	0,812	0,784	0,857	1,768	1,768	1,915	2,215	2,198	2,605	2,808	3,018	3,069
15	0,247	0,235	0,298	0,790	0,750	0,869	1,740	1,672	1,915	2,237	2,243	2,661	2,724	3,029	3,114
20	0,269	0,218	0,298	0,846	0,806	0,857	1,711	1,638	1,949	2,277	2,198	2,763	2,627	2,961	3,114
25	0,247	0,252	0,275	0,773	0,693	0,891	1,638	1,604	1,875	2,282	2,220	2,543	2,684	2,910	3,114
30	0,213	0,224	0,258	0,784	0,716	0,806	1,587	1,621	1,926	2,237	2,096	2,469	2,582	2,938	2,955

Tabela 15 – Testes de adsorção do AZM com o antracito, concentração residual mg L^{-1} em relação ao tempo de contato

Tempo min	4,0 mg L^{-1}			5,0 mg L^{-1}			6,0 mg L^{-1}			7, mg L^{-1}			8,0 mg L^{-1}		
	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0	4,177	4,477	4,399	5,299	5,514	5,201	6,356	6,186	6,055	7,256	7,106	6,988	8,104	7,843	7,908
30	1,665	1,724	1,509	2,109	2,800	2,161	3,094	3,016	3,068	4,327	4,066	3,720	5,103	5,129	4,490
90	1,137	1,359	0,837	1,678	1,822	1,287	2,422	2,840	2,050	3,753	3,283	2,748	4,242	4,203	3,570
150	0,909	1,091	0,752	1,496	1,541	1,183	2,252	2,194	2,005	3,205	2,931	2,657	4,066	4,125	3,420
210	0,804	1,065	0,654	1,294	1,463	0,902	2,174	1,802	1,698	3,100	2,768	2,298	3,962	3,661	3,022
240	0,785	0,811	0,537	1,222	1,463	0,863	2,155	1,776	1,496	3,061	2,657	2,155	3,714	3,518	2,950

Tabela 16 – Testes de adsorção do AZM com a areia, concentração residual mg L^{-1} em relação ao tempo de contato

Tempo min	4,0 mg L^{-1}			5,0 mg L^{-1}			6,0 mg L^{-1}			7, mg L^{-1}			8,0 mg L^{-1}		
	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0	4,010	3,975	4,270	5,038	4,904	5,193	5,869	5,729	6,088	6,827	6,813	6,968	7,032	7,483	7,793
10	2,418	2,263	2,425	3,601	3,143	3,404	4,151	4,158	3,932	4,334	4,721	4,890	5,306	5,468	5,679
40	1,735	1,727	1,544	2,685	2,087	2,770	3,277	3,157	3,228	4,179	4,270	3,855	4,637	4,404	4,728
60	1,425	1,481	1,460	2,481	2,002	2,411	3,115	3,017	3,038	4,045	4,031	3,552	4,404	4,531	4,179
120	1,277	1,051	1,150	2,122	1,953	1,925	2,925	2,657	2,495	3,770	3,467	3,474	4,369	3,918	4,179
180	1,185	1,023	1,093	1,777	1,756	1,580	2,629	2,277	2,397	3,404	3,059	3,002	4,235	3,798	4,094
270	0,995	0,974	1,058	1,756	1,643	1,488	2,573	2,171	2,199	3,369	3,010	2,953	4,200	3,791	3,608

ANEXOS

Figura 43 – Laudo da análise de adsorção e dessorção de N₂ para o PS, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

SURFACE AREA DATA		
Multipoint BET.....	1.275E+00	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.394E+00	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.460E+00	m ² /g
PORE VOLUME DATA		
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 31917.2 Å at P/Po = 0.99940.....	2.243E-03	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	2.448E-03	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.629E-03	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	2.407E-03	cc/g
PORE SIZE DATA		
Average Pore Diameter.....	7.034E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.268E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.268E+01	Å

Figura 44 – Laudo da análise de adsorção e dessorção de N₂ para o antracito, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

SURFACE AREA DATA		
Multipoint BET.....	1.289E+00	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.701E+00	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.790E+00	m ² /g
PORE VOLUME DATA		
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 2861.0 Å at P/Po = 0.99324.....	2.955E-03	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	3.252E-03	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	3.252E-03	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	3.209E-03	cc/g
PORE SIZE DATA		
Average Pore Diameter.....	9.168E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.294E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	2.294E+01	Å

Figura 45 – Laudo da análise de adsorção e dessorção de N₂ para a areia, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

SURFACE AREA DATA		
Multipoint BET.....	5.524E-01	m ² /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	7.250E-01	m ² /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	7.652E-01	m ² /g
PORE VOLUME DATA		
Total Pore Volume for pores with Diameter less than 5077.8 Å at P/Po = 0.99621.....	1.808E-03	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.905E-03	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	1.905E-03	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	1.868E-03	cc/g
PORE SIZE DATA		
Average Pore Diameter.....	1.309E+02	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.818E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.818E+01	Å

Figura 46 – Análise de BJH para o PS, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION						
Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
17.57	6.330E-05	1.441E-01	1.264E-05	2.878E-02	5.080E-04	1.157E+00
22.68	2.867E-04	5.382E-01	4.289E-05	7.566E-02	2.230E-03	3.933E+00
28.39	5.040E-04	8.444E-01	3.495E-05	4.924E-02	2.276E-03	3.206E+00
35.46	6.879E-04	1.052E+00	2.320E-05	2.616E-02	1.886E-03	2.128E+00
45.15	8.575E-04	1.202E+00	1.483E-05	1.314E-02	1.533E-03	1.358E+00
59.56	9.854E-04	1.288E+00	7.354E-06	4.939E-03	1.001E-03	6.725E-01
84.72	1.116E-03	1.350E+00	3.979E-06	1.879E-03	7.663E-04	3.618E-01
149.25	1.269E-03	1.391E+00	1.589E-06	4.259E-04	5.267E-04	1.412E-01
16057.28	2.448E-03	1.394E+00	3.717E-08	9.259E-08	5.337E-04	1.330E-03

Figura 47 – Análise de BJH para o antracito, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION						
Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
17.89	1.556E-04	3.479E-01	3.161E-05	7.066E-02	1.294E-03	2.893E+00
22.94	3.239E-04	6.412E-01	3.252E-05	5.670E-02	1.711E-03	2.982E+00
28.60	4.569E-04	8.273E-01	2.164E-05	3.026E-02	1.420E-03	1.985E+00
35.58	6.904E-04	1.090E+00	2.990E-05	3.362E-02	2.440E-03	2.743E+00
46.06	9.744E-04	1.336E+00	2.160E-05	1.875E-02	2.275E-03	1.975E+00
61.63	1.161E-03	1.458E+00	1.040E-05	6.752E-03	1.466E-03	9.513E-01
87.35	1.409E-03	1.571E+00	7.394E-06	3.386E-03	1.469E-03	6.726E-01
147.47	1.744E-03	1.662E+00	3.857E-06	1.046E-03	1.271E-03	3.447E-01
1525.96	3.252E-03	1.701E+00	5.648E-07	1.481E-05	1.283E-03	3.362E-02

Figura 48 – Análise de BJH para a areia, realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC

BJH DESORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
18.18	8.028E-05	1.766E-01	1.659E-05	3.650E-02	6.906E-04	1.519E+00
23.18	1.535E-04	3.030E-01	1.422E-05	2.454E-02	7.556E-04	1.304E+00
28.80	2.194E-04	3.945E-01	1.082E-05	1.504E-02	7.150E-04	9.932E-01
35.69	2.856E-04	4.687E-01	8.603E-06	9.642E-03	7.042E-04	7.893E-01
45.93	3.713E-04	5.434E-01	6.699E-06	5.833E-03	7.039E-04	6.130E-01
61.08	4.521E-04	5.963E-01	4.619E-06	3.025E-03	6.452E-04	4.225E-01
85.64	5.588E-04	6.461E-01	3.375E-06	1.576E-03	6.578E-04	3.073E-01
153.29	7.967E-04	7.082E-01	2.294E-06	5.986E-04	7.779E-04	2.030E-01
2641.48	1.905E-03	7.250E-01	2.274E-07	3.444E-06	7.951E-04	1.204E-02